

Strukturuntersuchungen von Mischkatalysatoren mit Elektronenbeugung

Klaus Wiedemann

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551924_0054

Strukturuntersuchungen von Mischkatalysatoren
mit Elektronenbeugung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von
Klaus Wiedemann
aus Zarnglaff/Pommern

München, im Mai 1973



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß
- Tag der mündlichen Prüfung: 26.7.1974

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1972 bis Mai 1974 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. G.-M. Schwab

danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, sein stetes Interesse und seine wohlwollende Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Ebenso möchte ich mich bei Frl. G. Göring und bei Herrn Dipl. Chem. E. Sick für ihre Unterstützung bei der Anfertigung der Elektronenbeugungsaufnahmen am Elmiskop IA und der Röntgenbeugungsaufnahmen bedanken.

Ich habe außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu danken, die diese Arbeit zwei Jahre lang gefördert hat.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Katalysatoren	1
1.2. Welleneigenschaften der Elektronen	3
2. Beschreibung der Beugungsapparatur	8
2.1. Schematischer Aufbau der Beugungsapparatur	9
2.2. Erzeugung und Beschleunigung der Elektronen	9
2.3. Elektronenoptische Anordnung	10
2.4. Untersuchungsmöglichkeiten des Präparats	11
3. Präparationsmöglichkeiten von Pulvern für Elektronenbeugungsaufnahmen	13
3.1. Präparation für Reflexionsaufnahmen	13
3.2. Herstellung von Trägernetzen für Transmissions- aufnahmen	14
3.3. Die Präparation aus Suspension	14
3.4. Präparation durch Aufstäuben	15
3.5. Präparation durch Aufstreichen	15
3.6. Präparation durch Aufschütteln	16
4. Auswertung von Pulveraufnahmen	17
4.1. Grundlagen	17
4.2. Vermessung der Beugungsdiagramme	18
4.3. Eichung der Apparatur	19
5. Herstellung der Mischkatalysatoren	27
5.1. Fällungsverfahren	27
5.1.1. Das System CuO/NiO	29
5.1.2. Das System $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$	31
5.2. Die Trocknung	32
5.3. Nachweisreaktionen	35
5.4. Ausgangssubstanzen	36

6.	Untersuchungsergebnisse und Diskussion	38
6.1.	Das System CuO/NiO	38
6.1.1.	Mischfällung	38
6.1.2.	Umgekehrte Mischfällung	50
6.1.3.	Fehlerabschätzung bei der Bestimmung der Gitterkonstanten von NiO	54
6.2.	Das System $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$	56
6.2.1.	Mischfällung	59
6.2.2.	Umgekehrte Mischfällung	65
7.	Röntgenbeugung	74
8.	Zusammenfassung	78
9.	Literaturverzeichnis	81

Strukturuntersuchungen von Mischkatalysatoren mit Elektro- nenbeugung

1. Einleitung

1.1. Katalysatoren

Unter Katalysatoren versteht man in der heterogenen Katalyse alle festen Stoffe oder Stoffmischungen, die imstande sind, chemische Reaktionen in Gasen und Flüssigkeiten zu beeinflussen. Mischkatalysatoren sind die Katalysatoren, die aus zwei oder mehr Komponenten bestehen, deren Mengenverhältnis bei der Herstellung des Katalysators willkürlich bestimmt werden kann [1]. In den meisten Fällen handelt es sich um binäre heterogene Mischungen. Für die Anwendung von Stoffkombinationen als Katalysatoren gibt es verschiedene Gründe.

Da die katalytischen Erscheinungen in einer dünnen Oberflächenschicht bzw. an der Oberfläche des Katalysators ablaufen, genügt es, das katalytisch wirksame Material in dünner Schicht oder fein verteilt auf ein Trägermaterial aufzubringen, wobei das Trägermaterial selbst völlig inaktiv sein kann. Dies Verfahren wird vor allem bei sehr teurem Kontaktmaterial z.B. Platin angewendet.

Vom Träger verlangt man eine gut zugängliche, große innere Oberfläche und einen hohen Schmelzpunkt, damit er bei der Arbeitstemperatur des Katalysators oder bei seiner Weiterverarbeitung nach dem Aufbringen nicht unter Oberflächenverkleinerung zusammensintert. Ferner soll der Träger die

Ausbildung möglichst vieler aktiver Stellen des katalytisch wirksamen Materials begünstigen und eine Sammelkristallisation unter Verlust von Oberfläche bei den Temperaturen der Verarbeitung und der Katalyse verhindern. Der Träger bewirkt in diesem Fall eine strukturelle Verstärkung des Katalysators [1, 6].

Neben dieser Trägerwirkung oder strukturellen Verstärkung gibt es bei Mischkatalysatoren aber auch eine Verstärkung der katalytischen Eigenschaften der einen Komponente durch die Anwesenheit der anderen, sodaß diesem Stoff eine Mitwirkung bei der Katalyse zugeschrieben werden muß. Im reinen Zustand kann dieser Verstärker für den zu katalysierenden Prozess sowohl katalytisch wirksam (Wechselverstärker), wie unwirksam (einfacher Verstärker) sein.

Die katalytische Wirkung solcher Mischkatalysatoren ist aber stets größer, als die Summe der Wirkungen der einzelnen Komponenten (sogenannte synergetische Verstärkung) [1, 6].

Die Herstellung solcher Mischkontakte kann durch einfaches mechanisches Mischen der reinen Stoffe, durch Zusammensintern, durch Zusammenschmelzen oder durch gemeinsames Ausfällen der Komponenten geschehen.

Für eine möglichst große katalytische Wirksamkeit des Mischkontaktes ist eine innige Mischung beider Komponenten erforderlich. Eine optimale Mischung zweier Komponenten erhält man in einer gemeinsamen Lösung. Man muß jedoch bei der Fällung darauf achten, daß aufgrund von verschiedenen Löslichkeitsprodukten sich die Komponenten nicht wieder weitgehend entmischen.

1.2. Welleneigenschaften der Elektronen [2]

Die von DE BROGLIE 1924 aufgestellte Hypothese, wonach bewegten Teilchen eine Welle zuzuordnen ist, wurde bald darauf durch Beugungsversuche von Elektronen an Kristallen bestätigt und steht heute außer jedem Zweifel. Einem Teilchen der Masse m und der Geschwindigkeit v kann man danach eine Welle zuordnen mit der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

wobei h das PLANCKsche Wirkungsquantum ist. Für Elektronen der Masse m und der Ladung e , die durch eine elektrische Potentialdifferenz U beschleunigt werden, ist die kinetische Energie gegeben durch

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} v^2 = eU \quad (2)$$

Aus (1) und (2) erhält man für die Wellenlänge des Elektrons

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}} \quad (3)$$

Bei Beschleunigungsspannungen über 10kV kommt die Geschwindigkeit der Elektronen in die Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit c . Bei 50kV beträgt die Elektronengeschwindigkeit etwa 40% der Lichtgeschwindigkeit. In diesem Fall muß man für Masse und kinetische Energie die relativistischen Ausdrücke verwenden. Formel (1) geht über in

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad , \quad (1a)$$

und aus (2) wird

$$E_{\text{kin}} = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) = eU \quad (2a)$$

Damit erhält man für die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2m_0c^2}}} \quad (3a)$$

Gibt man U in Volt an und setzt die Werte für die Konstanten ein, so erhält man aus (3a)

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 9,788 \cdot 10^{-7} \cdot U}} \quad [\text{\AA}] \quad (4a)$$

[2]

Tabelle 1 gibt die sich so ergebenden Wellenlängen λ für monoenergetische Elektronen bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen U_B an.

Tabelle 1. Wellenlänge der Elektronen in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung

U_B [kV]	λ [Å]
30	0,0695
40	0,0599
50	0,0534
60	0,0487
80	0,0418
100	0,0361

Die Elektronenbeugung wird heute ebenso erfolgreich zur Strukturanalyse angewandt wie die Röntgenbeugung. Wie die Tabelle 1 zeigt, ist die Wellenlänge von Elektronen bei den gebräuchlichen Beschleunigungsspannungen um ein bis zwei Zehnerpotenzen kleiner als die der zur Strukturuntersuchung meist verwendeten Röntgenstrahlen, was kleine Beugungswinkel ergibt. Außerdem ist die Wechselwirkung der Elektronenstrahlen mit der Materie wesentlich größer als die der Röntgenstrahlen. Die Wechselwirkung der Elektronenstrahlen mit den Atomkernen ist etwa um den Faktor 10^4 größer als die der

Röntgenstrahlen mit den Atomelektronen [5].

Aus diesen Tatsachen ergeben sich die Unterschiede zur Röntgenstrukturuntersuchung und gleichzeitig die Möglichkeiten und Grenzen der Elektronenbeugung.

Bei der Elektronenbeugung können schon wesentlich kleinere Objekte scharfe Beugungsreflexe liefern. Durch die große Intensität der gebeugten Strahlung kann man diese auf einem Leuchtschirm beobachten und mit sehr kurzer Belichtungszeit photographieren. Man kann also auch schnell verlaufende Vorgänge verfolgen und registrieren.

Diesen Vorteilen stehen allerdings auch Nachteile gegenüber. Da sich die Elektronen nur im Vakuum ausbreiten, sind alle Substanzen von der Untersuchung ausgeschlossen, die sich im Vakuum oder aufgrund der starken Wechselwirkung der Elektronen mit der Substanz (Erhitzung) verändern.

Das große Streuvermögen der Materie für Elektronenstrahlen beschränkt die Untersuchung auf Schichtdicken oder Kristallgrößen von einigen Tausend Angström. Eine Berechnung von Streuintensitäten ist infolge von Mehrfachstreuung schon bei Schichtdicken über Tausend Angström kaum noch möglich. Bei Schichtdicken über einigen Tausend Angström nimmt die inelastische Streuung im Verhältnis zur elastischen so stark zu, daß der dadurch hervorgerufene Untergrund im Beugungsbild so stark wird, daß die Beugungsreflexe in ihm verschwinden. Man kann also nur sehr dünne Schichten und sehr kleine Teilchen untersuchen. Ein besonders schwieriges Problem ist daher die Herstellung geeigneter Präparate für die Elektronenbeugung.

Die Elektronenbeugung ist also zur Untersuchung solcher Probleme besonders geeignet, bei denen die Röntgenbeugung versagt: bei der Untersuchung von Oberflächen, dünnen Schichten, sehr feinen Pulvern, Gasen und während des Reaktionsablaufs. Damit bietet sich die Elektronenbeugung als besonders geeignet für die Strukturuntersuchung von Katalysatoren an, da die katalytischen Vorgänge sich in einer sehr dünnen Schicht der Oberfläche des Katalysators abspielen und damit die Struktur dieser Schichten von besonderem Interesse ist [7]. Auch kann durch Variation der Beschleunigungsspannung ein Unterschied in der Zusammensetzung äußerer und innerer Schichten studiert werden [15].

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit sich bei den binären Mischkatalysatoren CuO/NiO und $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ eine unterschiedliche Fällung der Hydroxide auf die Struktur der Endprodukte auswirkt. Hergestellt wurden die Präparate durch gemeinsame Fällung der Hydroxide bzw. Oxidhydrate aus Nitratlösungsgemischen mit Natronlauge und anschließende Entwässerung. Bei den beiden Katalysatorsystemen kamen jeweils zwei verschiedene Fällungsprinzipien zur Anwendung. Einmal eine Fällung, im folgenden einfach als Mischfällung (MF) bezeichnet, bei der die Natronlauge langsam in das Nitratlösungsgemisch einläuft und die Hydroxide entsprechend ihrem Löslichkeitsprodukt nacheinander ausfallen. Zum anderen kam die sogenannte umgekehrte Mischfällung (UMF) zur Anwendung, bei der das Nitratlösungsgemisch in die Natronlauge einfließt und beide Komponenten gleichzeitig ausfallen.

Für den Fall der Mischfällung wurde eine Umhüllung der aus der Lösung zuerst ausfallenden Komponente durch die zweite für möglich gehalten.

Für den Fall der umgekehrten Mischfällung, also bei gleichzeitiger Ausfällung beider Komponenten wurde eine statistische Verteilung beider Komponenten nebeneinander erwartet.

2. Beschreibung der Beugungsapparatur

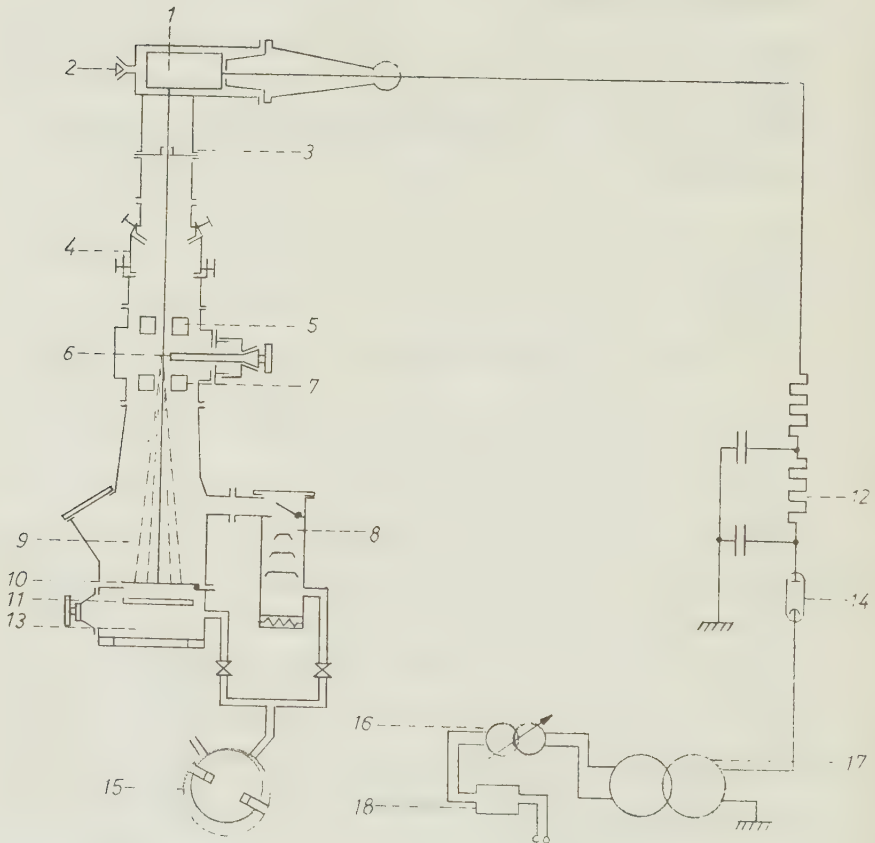


Abb. 1 Schematischer Aufbau des Elektronendiffraktographen KD3 der Firma TRÜB, TÄUBER & CO, Zürich (jetzt Fa. BALZERS) (Nach Prospekten der Firma).

2.1. Schematischer Aufbau der Beugungsapparatur

Die Untersuchungen wurden mit einem Elektronendiffraktographen KD3 der Firma TRÜB, TÄUBER & CO, Zürich durchgeführt. Den schematischen Aufbau zeigt Abb.1 .

Erzeugung, Beschleunigung, Ausbreitung, Wechselwirkung mit dem Präparat und Registrierung der Elektronen erfolgen in einem Tubus. In diesem kann durch eine Öldiffusionspumpe (8) mit vorgeschalteter Rotationspumpe (15) ein Vakuum von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr erzeugt werden.

Der Tubus besteht im wesentlichen aus drei Teilen: dem Kathodenraum (1) mit Elektronenerzeugung und -beschleunigung, durch die Anodenblende verbunden mit der Objektkammer mit Zentriereinrichtung (4), Kondensor (5), Präparathalter (6), Elektronenlupe (7) und Beobachtungsraum (9) und der Registrierkammer (13) mit Photoplaten (11), die mit einer Leuchtschirmklappe (10) vakuumdicht abgetrennt werden kann.

2.2. Erzeugung und Beschleunigung der Elektronen

Als Elektronenquelle dient eine kalte Kathode (1) nach INDUNI [3]. Durch Regulierung des Druckes im Kathodenraum mit einem Lufteinlaßventil (2) kann man bei angelegter Hochspannung eine mehr oder weniger starke Gasentladung erzeugen und so den Strahlstrom regulieren. Die zwischen Kathode und Anode liegende Beschleunigungsspannung kann zwischen 0 und 50 kV kontinuierlich verändert werden.

Die Netzspannung wird zunächst durch zwei in Serie geschaltete Stabilisatoren (18) auf 1% stabilisiert. Von dort geht die Spannung über den Regeltransformator (16) auf den Hochspannungstransformator (17). Danach erfolgt die Gleichrichtung (14). Mit einer Siebkette (12) aus Widerständen und Kondensatoren wird die Spannung geglättet und als negative Hochspannung auf die Kathode gegeben. Die Anode liegt auf Erdpotential.

2.3. Elektronenoptische Anordnung

Durch eine Bohrung in der Anode treten die beschleunigten Elektronen aus und treffen auf die Anodenblende (3). Für unsere Untersuchungen wurde eine Anodenblende mit 0,1mm Durchmesser verwendet. Der das Strahlerzeugungssystem enthaltende Teil mit Kathode, Anode und Anodenblende kann mit dem Zentrierkopf (4) gegenüber dem anderem Teil des Tubus zur Justierung des Strahls verschoben werden.

Unterhalb der Anodenblende befindet sich eine elektromagnetische Linse, der Kondensor (5), mit dem die Fokussierung des Elektronenstrahls erfolgt. Im Kondensor sitzt wiederum eine Blende. Hier wurde eine Blende von 0,3mm Durchmesser benutzt. Unterhalb des Kondensors wird das Präparat in den Strahlengang gebracht. Der seitlich in den Tubus ragende Präparathalter (6) gestattet eine Verschiebung des Präparats in zwei Koordinaten senkrecht zum Elektronenstrahl.

Die sich unterhalb des Präparats befindende zweite elektro-

magnetische Linse wirkt als Lupe (7) und kann bei Bedarf benutzt werden; sie wirkt wie eine Veränderung des Abstandes Präparat - Photoplatte. In etwas größerem Abstand von der Lupe befindet sich der Registrierschirm (10). Mehrere Beobachtungsfenster im Tubus gestatten die Beobachtung des Beugungsbildes auf dem Leuchtschirm. Durch Hochklappen dieses Schirmes kann man die direkt darunterliegende Photoplatte (11) belichten.

2.4. Untersuchungsmöglichkeiten des Präparats

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur pulverförmige Proben untersucht. Von Pulvern kann man sowohl Transmissions- als auch Reflexionsaufnahmen machen. Bei Transmissionsaufnahmen werden die Proben in möglichst dünner Schicht auf mit dünnen Kollodiumhäuten befilmte Drahtnetze aufgebracht. Diese Drahtnetze werden dann in einem geeigneten Präparathalter zur Durchstrahlung in horizontaler Lage in den Strahlengang gebracht.

Für Reflexionsaufnahmen preßt man das Pulver in die Nuten eines Metallhalters. Den Halter bringt man so in den Strahlengang, daß der Elektronenstrahl streifend auf das Pulver fällt.

Mit Hilfe der Linsen können in beiden Fällen verschiedene Strahlengänge realisiert werden (Abb.2). Durch entsprechende Wahl des Kondensorstromes kann der Strahl in das Objekt oder auf den Leuchtschirm fokussiert werden. Bei Fokussierung in das Präparat ist je nach Wahl der Blenden der durchstrahlte

Bereich im Präparat sehr klein; es werden nur wenige Kristallite zur Beugung erfaßt. Die Beugungsringe werden körnig; eventuell erhält man Einkristallaufnahmen.

Liegt der Fokus auf dem Leuchtschirm, so entspricht der Strahldurchmesser im Präparat etwa dem Durchmesser der Kondensorblende. In diesem Falle werden sehr viele Kristallite vom Strahl erfaßt, und man erhält DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen. Für unsere Untersuchungen wurden hauptsächlich Durchstrahlungsaufnahmen mit Fokussierung auf den Leuchtschirm gemacht.

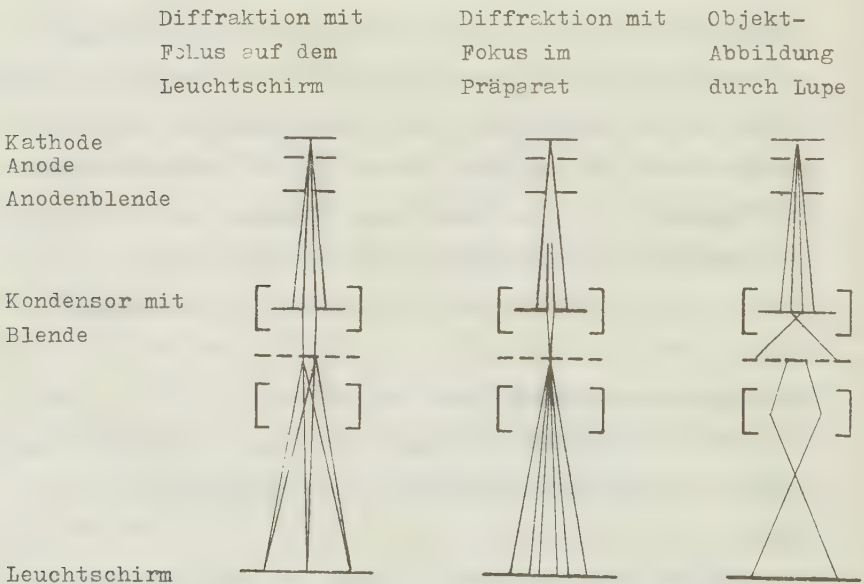


Abb. 2 Strahlengänge im KD3

3. Präparationsmöglichkeiten von Pulvern für Elektronenbeugungsaufnahmen [4]

3.1. Präparation für Reflexionsaufnahmen

Das zu untersuchende Pulver wird leicht in die Nuten eines Pulverreflexionshalters gedrückt. Dabei dürfte keine Veränderung der Substanz eintreten. Die Herstellung von Pulverproben ist also einfach. Leider hat dieses Verfahren einige schwerwiegende Nachteile.

Elektronenbeugungsaufnahmen in Reflexion haben erfahrungsgemäß einen weit stärkeren Streuuntergrund als Durchstrahlungsaufnahmen. Da der Elektronenstrahl streifend auf das Präparat trifft, ist der Abstand von Streuobjekt und Photoplatte bei verschiedenen Aufnahmen und auch innerhalb einer Aufnahme Schwankungen unterworfen. Durch den streifenden Einfall tritt eine erhebliche Verbreiterung der Beugungslinien auf. Ferner erhält man bei Reflexionsaufnahmen nur einen Teil des Beugungsbildes, sodaß zur Ausmessung erst eine Bestimmung des Mittelpunktes der Beugungsringe erfolgen muß.

Aus diesen Gründen sind Beugungsaufnahmen von Pulvern in Reflexion von beträchtlich schlechterer Qualität als Transmissionsaufnahmen von der gleichen Substanz, und die aus ihnen berechneten Gitterkonstanten sind mit einer großen Ungenauigkeit behaftet. Zur sicheren Indizierung der Linien und zur genaueren Bestimmung der Gitterkonstanten muß man daher Transmissionsaufnahmen herstellen.

3.2. Herstellung von Trägernetzen für Transmissionsaufnahmen

Für Pulver braucht man bei Durchstrahlungsaufnahmen eine tragende Unterlage. Als solche dient im allgemeinen ein sehr feinmaschiges Kupfernetz, auf das eine möglichst dünne, wenig streuende Folie aufgezogen wird. Die Trägernetze werden folgendermaßen befilmt: Auf eine saubere Wasseroberfläche werden einige Tropfen Amylacetat aufgebracht, sodaß die Oberfläche mit Amylacetat gesättigt ist. Dann versetzt man eine vierprozentige Lösung von Kollodium in Diäthyläther mit Amylacetat im Verhältnis 1:1 und bringt einen Tropfen dieser Lösung auf die Wasseroberfläche. Die sich bildende dünne Folie muß sich soweit ausbreiten, daß keine Interferenzfarben mehr zu beobachten sind. Auf diesen Film von etwa 10-100 Å Dicke werden die ausgestanzten Kupfernetze aufgelegt und dann zusammen mit dem Film vorsichtig mit einem Uhrglas von der Wasseroberfläche abgenommen und getrocknet.

3.3. Die Präparation aus Suspension

Die Präparation aus einer Suspension ergibt für Pulver wohl die besten Beugungspräparate. Hierbei wird die Substanz in einer Flüssigkeit aufgeschwemmt (meist Wasser), und dann läßt man einen Tropfen davon auf einem befilmten Netz eintrocknen. Die so erhaltenen Schichten sind auch ohne Trocknung im Ultraschallfeld meist gut zur Elektronenbeugung geeignet. Durch das Suspendieren kann aber unter

Umständen eine chemische Veränderung an der Oberfläche der Teilchen oder eine Entmischung oder Zusammenlagerung eintreten. Diese Methode wurde zur Herstellung der Eichpräparate mit $TlCl$ angewandt. Zur Präparation der Mischkatalysatoren ist diese Methode nicht geeignet.

3.4. Präparation durch Aufstäuben

Das Aufstäuben der Substanz durch einen Luftstrom hat ebenfalls den schwerwiegenden Nachteil, daß nur die kleinsten Teilchen hochgewirbelt werden und sich auf dem Netz niederschlagen. Es ist also auch hier mit einer Entmischung zu rechnen. Beim Aufstäuben des Pulvers mit einem Pinsel ballt es sich meist zu undurchstrahlbaren Flocken zusammen.

3.5. Präparation durch Aufstreichen

Das Aufstreichen der Präparate mit einem Haarpinsel, dem Finger oder aus Papiertüchern gedrehten feinen ausgefransten Spitzen brachte zwar brauchbare Proben, aber häufig wurden die Kollodiumhäutchen zerrissen, und die erhaltenen Schichten sind nicht sehr homogen. Stellen mit undurchstrahlbar dicken Schichten und solche ohne Substanz wechseln sich ab. Die Suche nach Stellen, die auswertbare Beugungsbilder liefern, ist bei diesem Präparationsverfahren recht mühsam.

3.6. Präparation durch Aufschütteln

Am besten hat sich das Aufschütteln der Präparate auf die befilmten Netze bewährt. Dazu steckt man das befilmte Netz mit der zu untersuchenden Probe in ein Probengefäß und schüttelt einige Male kräftig durch. Danach wird das Netz herausgenommen und die in den Maschen des Kupfernetzes zurückgebliebenen Pulverreste vorsichtig durch Klopfen entfernt. Es entstehen dabei sehr gleichmäßige Pulverschichten über den ganzen Träger, und die Trägerfilme werden nur selten beschädigt.

Im durchstrahlten Bereich der Probe gibt es auch bei dieser Präparationsmethode Stellen, an denen das Präparat zu dick ist, die also keine scharfen Beugungsreflexe liefern, sondern durch inelastische Streuung der Elektronen nur zur Verstärkung des Untergrundes beitragen. Daher muß man meist das Netz im Strahlengang verschieben und Stellen suchen, die auswertbare Elektronenbeugungsbilder liefern.

Man kann vermuten, daß in dem kleinen durchstrahlten Bereich zufällig nur Kristallite einer bestimmten Art liegen. Um daraus resultierende Fehler zu vermeiden, wurden an mehreren Stellen jedes Netzes Beugungsaufnahmen gemacht und von jedem Präparat mehrere Proben untersucht.

Die verschiedenen Aufnahmen von jedem Präparat zeigten, wenn sie unter gleichen Bedingungen (gleiche Beschleunigungsspannung) aufgenommen wurden, in jedem Falle identische Beugungsbilder.

4. Auswertung von Pulveraufnahmen

4.1. Grundlagen [2]

Für unsere Untersuchungen genügt die geometrische Theorie der Beugung von Wellen in Kristallen, da wir hauptsächlich aus der Lage der Reflexe Aussagen machen wollen. Die grundlegende Beziehung in dieser Theorie ist die BRAGGSche Gleichung

$$2d^* \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

wo θ der Glanzwinkel, d^* der Abstand zweier aufeinanderfolgender Netzebenen, λ die Wellenlänge der gebeugten Strahlung und n eine ganze Zahl ist. In Abb. 3 ist R der Radius des Beugungsringes auf der Platte und L der Abstand Präparat - Platte; es gilt, da die Glanzwinkel bei der Elektronenbeugung sehr klein sind, in guter Näherung:

$$\frac{R}{L} = \tan 2\theta \approx \sin 2\theta \approx 2 \sin \theta \quad (6)$$

Hiermit ergibt sich aus (5):

$$d^* = \frac{n \lambda \cdot L}{R} \quad (7)$$

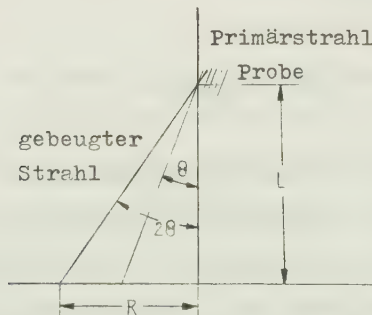


Abb.3 Vereinfachter Strahlengang bei der Beugung

In unserem Beugungsgerät ist $L = 48\text{cm}$ und R_{max} für den größten Beugungsring ca. 4cm , entsprechend einem Winkel θ von ca. $2,4^\circ$. Für diesen ungünstigsten Fall beträgt der durch die geometrische Näherung begangene Fehler weniger als $0,3\%$. Für kubische Kristalle gilt

$$d_{h^*k^*l^*}^* = \frac{a}{\sqrt{h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}}} \quad (8)$$

(a := Gitterkonstante; $h^* k^* l^*$:= MILLERSche Indizes)

Aus (7) und (8) erhält man beim Übergang von den MILLERSchen Indizes $h^* k^* l^*$ zu den sogenannten LAUE-Symbolen

$h k l$ mit ($h = nh^*$, $k = nk^*$, $l = nl^*$) [5]

$$R^2 = \lambda^2 L^2 \cdot \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad [8] \quad (9)$$

Analog ergibt sich für das trigonale System [8]:

$$R^2 = \lambda^2 L^2 \cdot \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)} \quad (10)$$

und für das monokline Gitter [8]

$$R^2 = \lambda^2 L^2 \cdot \left(\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right) \quad (11)$$

(b , c := Gitterkonstanten)

4.2. Vermessung der Beugungsdiagramme

Wie die oben angegebenen Formeln zeigen, ist für eine genaue Angabe der Gitterparameter die exakte Messung der Radien der Beugungsringe erforderlich. Die Vermessung erfolgte in unseren Untersuchungen mit einem Komparator. Über einem

verschiebbaren Tisch mit Meßskala, auf dem die Beugungsaufnahme eingespannt werden kann, befindet sich ein Tubus mit einer Lupe, die die Aufnahme in etwa dreifacher Vergrößerung zeigt. Zur Vermeidung von Parallaxenfehlern müssen bei der Einstellung zwei im Tubus übereinander angeordnete Fadenkreuze zur Deckung gebracht werden. Die Photoplatte wird mit dem Meßtisch so verschoben, daß der zur Bewegungsrichtung senkrechte Strich des Fadenkreuzes den Beugungsring gerade zu berühren scheint. Der Abstand zweier solcher scheinbarer Berührungspunkte ist der Durchmesser eines Beugungsringes. Diese Messung wird für jeden Beugungsring zweimal ausgeführt, jeweils für die inneren und äußeren Berührungspunkte. Aus den sich daraus für den Beugungsring ergebenden inneren und äußeren Durchmessern wird der mittlere Radius des Ringes bestimmt. Bei scharfen Beugungsringen ist der Fehler der so ermittelten Ringradien kleiner als 0,005cm.

4.3. Eichung der Apparatur

Wie man weiter aus den Formeln (9), (10) und (11) ersieht, muß für die Berechnung der Gitterkonstanten außer den Ringradien auch noch die Größe λL , die sogenannte Kamerakonstante bekannt sein. Die direkte Berechnung von λ nach der Formel (4a) scheitert an der Unmöglichkeit, solche hohen Spannungen mit genügender Genauigkeit zu messen. Ebenso ist auch der Abstand L von Präparat und Platte nicht genau genug bestimmbar. Man geht deshalb einen anderen Weg.

Die Apparatur wird unter genau festgelegten Bedingungen geeicht. Unter den soweit wie möglich gleichen Bedingungen werden dann die Messungen durchgeführt.

Für Eichaufnahmen verwendet man eine Substanz von bekannter Kristallstruktur. Als allgemein am besten geeignet hat sich Thalliumchlorid (TlCl) erwiesen. Es kristallisiert kubisch mit der Gitterkonstanten $a = 3,842 \text{ \AA} \pm 0,02\%$ bei 20°C [8] und liefert eine Reihe scharfer Linien. Die Gitterkonstante ist unempfindlich gegen Verunreinigungen. Man kann es auf die Trägernetze aufdampfen oder aus Suspension in Wasser aufbringen.

Da bei unseren Untersuchungen Beugungsversuche mit verschiedener Energie erforderlich waren, mußten auch Eichaufnahmen bei diesen verschiedenen Bedingungen gemacht werden. Die Primärspannung U_p wird primärseitig mit einem Präzisionsvoltmeter gemessen und auf einen bestimmten Wert eingestellt. Durch Regulierung des Lufteinlasses wird der Strahlstrom I_s ebenfalls auf einen bestimmten Wert gebracht, da die Beschleunigungsspannung in kleinen Grenzen vom Strahlstrom abhängig ist. Ebenso muß auch der Kondensorstrom in gewissen Grenzen eingestellt werden, da verschiedene Fokussierungen auch etwas verschiedene Strahlengänge bewirken.

Da auch der Abstand Präparat - Photoplatte durch jeden Probenwechsel variieren kann, wurden zu Aufnahmen, die zur Bestimmung der Gitterparameter herangezogen wurden, auch zugehörige Eichaufnahmen gemacht; vor allem auch deshalb, weil die exakt horizontale Lage des verwendeten Sechsfach-

Präparathalters (Abb. 4) nicht gewährleistet war.

Auf die Anwendung eines "inneren Standards", d.h. eine Mischung von Eichsubstanz und zu untersuchender Substanz, wurde verzichtet, weil es sich bei den Präparaten schon um Mischungen zweier Substanzen handelte, die zum Teil sehr linienreiche Beugungsdiagramme lieferten und weil die Auswertung der Aufnahmen durch die zusätzlich auftretenden Beugungsringe der Eichsubstanz erschwert worden wäre.

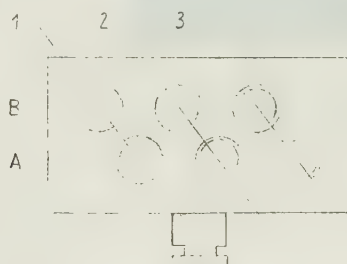


Abb. 4 Draufsicht des Sechsfachpräparathalters für Transmissionsaufnahmen

A: Reihe der Eichpräparate

B: Reihe der zu untersuchenden Präparate

In der Tabelle 2 wird als Beispiel eine Eichaufnahme (Abb. 5) von Thalliumchlorid ausgewertet. In der Spalte 2 für die Intensitäten handelt es sich um geschätzte Werte.

Es bedeutet:

ss = sehr schwach

st = stark

s = schwach

sst = sehr stark

m = mittel

und U_P := Primärspannung, I_S := Strahlstrom, I_K := Kondensatorstrom.

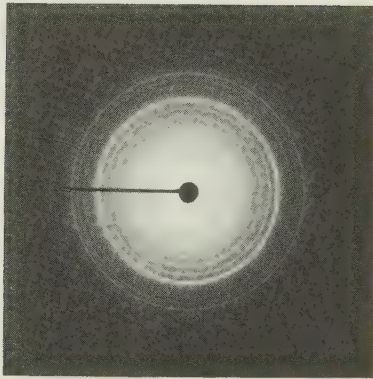


Abb. 5 Thalliumchlorid - Eichaufnahme

Tab. 2. Auswertung einer TLCl-Eichaufnahme mit $U_p=156V$, $I_s=0,4mA$, $I_k=0,5A$

Nied. f.	Int.	Durchmesser d. [cm]		Durchmesser innen [cm]		Radius äußen [cm]		Radius Mittel- wert R [cm]	R ² [cm ²]	Index h k l	$A^2 = \frac{R^2}{h^2+k^2+l^2}$ [cm ²]
		links	rechts	links	rechts	äußen	innen				
1	st	10,516	11,923	10,536	11,904	0,7035	0,684	0,69375	0,4813	1 0 0	0,4813 *
2	sst	10,234	12,205	10,260	12,185	0,9855	0,9625	0,9740	0,9487	1 1 0	0,4743 *
3	m	10,007	12,424	10,033	12,406	1,2085	1,1865	1,1975	1,4340	1 1 1	0,4780
4	m	9,827	12,613	9,846	12,596	1,393	1,375	1,384	1,9155	2 0 0	0,4789
5	m	9,660	12,774	9,684	12,757	1,557	1,5365	1,54675	2,3924	2 1 0	0,4785
6	st	9,516	12,920	9,544	12,903	1,702	1,6795	1,69075	2,8586	2 1 1	0,4764
7	s	9,245	13,180	9,265	13,166	1,9675	1,9505	1,959	3,8377	2 2 0	0,4797
8	s	9,136	13,296	9,154	13,286	2,08	2,066	2,073	4,2973	3 0 0 2 2 1	0,4775
9	m	9,025	13,413	9,046	13,395	2,194	2,1745	2,18425	4,7709	3 1 0	0,4771
10	s	8,920	13,522	8,933	13,510	2,301	2,2885	2,29475	5,2659	3 1 1	0,4787
11	s	8,816	13,626	8,824	13,605	2,405	2,3905	2,39775	5,7493	2 2 2	0,4791
12	s	8,713	13,727	8,720	13,706	2,507	2,493	2,500	6,2500	3 2 0	0,4808
13	m	8,626	13,814	8,646	13,796	2,594	2,575	2,5845	6,6796	3 2 1	0,4771

Mittelwert von $A^2 = 0,4783$

*) Wegen des großen relativen Fehlers wurden Beugungsringe mit einem Radius < 1cm nicht zur Auswertung herangezogen.

Aus Tabelle 2 ergibt sich mit $a_{\text{TlCl}} = 3,842 \text{ \AA}$

$$a^2 A^2 = \lambda^2 L^2 = 14,760964 \cdot 0,4783$$

$$\lambda^2 L^2 = 7,0608 \text{ \AA}^2 \text{cm}^2$$

$$\lambda L = 2,6572 \text{ \AA cm}$$

und mit $L = 48 \text{ cm}$ erhält man für die Wellenlänge

$$\lambda = 0,0553 \text{ \AA}$$

Dieser Wert von λ steht in guter Übereinstimmung mit den in Tabelle 1 berechneten Werten von λ in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung U_B .

Tabelle 3 bringt die Zusammenstellung einiger Eichwerte bei $U_P = 156 \text{ V} \hat{=} 47 \text{ kV}$, $I_S = 0,4 \text{ mA}$.

Tabelle 3 Eichwerte

Eichaufnahme zu Präparat	$\overline{A^2} [\text{cm}^2]$	$A [\text{cm}]$	$\Delta A [\text{cm}] \cdot 10^{-4}$	$\Delta^2 [\text{cm}^2] \cdot 10^{-8}$
20% CuO/NiO MF (2a)	0,4768	0,6905	+ 3	9
30% CuO/NiO MF (4a)	0,4773	0,6909	- 1	1
50% CuO/NiO MF (8a)	0,4786	0,6918	- 10	100
50% CuO/NiO MF (9a)	0,4769	0,6906	+ 2	4
50% CuO/NiO MF (10a)	0,4769	0,6906	+ 2	4
20% CuO/NiO UMF (3a)	0,4775	0,6910	- 2	4
30% CuO/NiO UMF (2a)	0,4785	0,6917	- 9	81
30% CuO/NiO UMF (5a)	0,4779	0,6913	- 5	25
40% CuO/NiO UMF (3a)	0,4751	0,6893	+ 15	225
50% CuO/NiO UMF (1a)	0,4767	0,6904	+ 4	16
50% CuO/NiO UMF (4a)	0,4776	0,6911	- 3	9
70% CuO/NiO UMF (1a)	0,4766	0,6904	+ 4	16

Mittelwert von $A = 0,6908$

$[\Delta \Delta] = 494 \cdot 10^{-8}$

Für den mittleren Fehler von A ergibt sich somit

$$\begin{aligned}\Delta A &= \pm \sqrt{\frac{[\Delta\Delta]}{n(n-1)}} = \pm \sqrt{\frac{494}{12 \cdot 11}} \cdot 10^{-4} = \pm \sqrt{\frac{494}{132}} \cdot 10^{-4} = \\ &= \pm \sqrt{3,7424} \cdot 10^{-4} = \pm 1,935 \cdot 10^{-4} = \\ &= \pm 0,00019 \text{ cm}\end{aligned}$$

$$\text{d.h. } A = 0,6908 \pm 0,0002 \text{ cm}$$

Aus $a \cdot A = \lambda L$ erhält man mit $a_{\text{TlCl}} = 3,842 \text{ \AA}$

$$\lambda L = 0,6908 \cdot 3,842 \text{ \AA cm}$$

$$\lambda L = 2,6540 \text{ \AA cm}$$

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz gilt:

$$\begin{aligned}\Delta &= a \cdot \Delta A + A \cdot \Delta a = 3,842 \cdot 10^{-8} \cdot 2 \cdot 10^{-4} + 0,6908 \cdot 7,68 \cdot 10^{-12} \\ &= 7,684 \cdot 10^{-12} + 5,305344 \cdot 10^{-12} \\ &= 12,989 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \\ &= 13 \cdot 10^{-4} \text{ \AA cm}\end{aligned}$$

Für λL erhalten wir also aus den Eichmessungen

$$\lambda L = 2,654 \pm 0,0013 \text{ \AA cm}$$

oder

$$\lambda L = 2,654 \text{ \AA cm} \pm 0,05\%$$

Daraus ergibt sich mit $L = 48 \text{ cm}$ für die verwendete mittlere Wellenlänge

$$\lambda = 0,0553 \text{ \AA}$$

bei $U_p = 156 \text{ V} \hat{=} 47 \text{ kV}$ und $I_s = 0,4 \text{ mA}$.

Die Eichaufnahmen zeigen eine gute Übereinstimmung. Da es sich bei diesen Aufnahmen um eine willkürliche Auswahl von

zu verschiedenen Präparataufnahmen gehörigen Eichaufnahmen handelt, die von verschiedenen Positionen des Präparathalters nach mehrfachem Probenwechsel aufgenommen wurden, kann man sagen, daß sowohl der Abstand L zwischen Präparat und Platte, wie auch die Beschleunigungsspannung U_B und damit die Wellenlänge λ sehr gut reproduzierbar sind.

Da eine Schichtenbildung der Komponenten im System der Mischoxide CuO/NiO festgestellt wurde, mußten Elektronenbeugungsaufnahmen mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen, d.h. mit verschiedenen Elektronenenergien und demzufolge mit verschiedenen Wellenlängen aufgenommen werden. Auch unter diesen Versuchsbedingungen wurden Eichaufnahmen zur genauen Bestimmung der Wellenlängen gemacht. Die verwendeten Wellenlängen waren:

$$\lambda = 0,0668 \text{ \AA} \hat{=} U_B = 35 \text{ kV} \hat{=} U_P = 110 \text{ V}$$

$$\text{und } \lambda = 0,0746 \text{ \AA} \hat{=} U_B = 28 \text{ kV} \hat{=} U_P = 90 \text{ V} .$$

Auch diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den in Tabelle 1 angegebenen berechneten Werten für die Wellenlängen.

5. Herstellung der Mischkatalysatoren

5.1. Fällungsverfahren

Die Darstellung der zu untersuchenden Metalloxidmischkatalysatoren erfolgte durch Mischfällung der entsprechenden Metallhydroxide bzw. Oxidhydrate aus Nitratlösungsgemischen mit Natronlauge und anschließende Entwässerung der Fällungsprodukte.

Für jedes der beiden Mischungssysteme CuO/NiO und $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ kamen zwei verschiedene Fällungsverfahren zur Anwendung. Einmal eine Fällungsreaktion, hier einfach als Mischfällung (MF) bezeichnet, bei der die Natronlauge unter ständigem Rühren langsam in die Nitratlösung eintropft. Dabei steigt der p_H -Wert der Lösung langsam an, und die Hydroxide fallen entsprechend ihrem Löslichkeitsprodukt nacheinander aus. Bei der zweiten Fällungsmethode, hier als umgekehrte Mischfällung (UMF) bezeichnet, läßt man das Nitratlösungsgemisch unter ständigem Rühren langsam in die Natronlauge einlaufen. Der für das Ausfallen beider Komponenten erforderliche p_H -Wert ist hierbei momentan erreicht, so daß das Ausscheiden aus der Lösung für beide Partner gleichzeitig erfolgt.

Die Durchmischung beider Komponenten muß bei der umgekehrten Mischfällung wesentlich besser sein, als bei der Mischfällung. Wie die tabellarische Aufstellung zeigt, sind die nachfolgenden Präparationsschritte für die MF- und UMF-Präparate gleich.

Tabelle 4 Präparationsschritte bei der Herstellung der
Oxidmischkatalysatoren

Präparations- schritt	Mischfällung (MF)	umgekehrte Mischfällung (UMF)
1. Fällung	NaOH in die Nitrat- lösung	Nitratlösung in NaOH
2. Filtration	Niederschlag abfiltrieren und auswaschen, bis das Filtrat nitratfrei ist	
3. Vortrocknung	Rückstand im Simon-Müller-Ofen vortrocknen	
4. Zerkleinerung	Reaktionsprodukt in Achatreibschale zer- kleinern	
5. Trocknung	Abschließende Trocknung im Simon-Müller- Ofen	

Der Unterschied zwischen MF- und UMF-Präparaten besteht also ausschließlich in der unterschiedlichen Art der Fällung der Hydroxide bzw. Oxidhydrate.

Im einzelnen wurde wie folgt verfahren: 100ml 0,1 molare Nitratlösung bzw. Nitratlösungsgemisch wurden mit 2 l H_2O verdünnt, sodaß die Fällung der Hydroxide aus einer etwa 0,005 molaren Lösung erfolgte. Diese geringe Konzentration wurde gewählt, weil aus höher konzentrierten Lösungen nicht die reinen Hydroxide, sondern basische Nitrate ausfallen, besonders bei Nickel- und Kupfernitratlösungen [9].

Gefällt wurde mit 0,1n NaOH im offenen Becherglas bei einer Lösungstemperatur von ca. 22°C unter ständigem Rühren. Die Natronlauge wurde im Überschuß von ca. 10% der berechneten Menge zugegeben. Die Fällung erfolgte vollständig. Nach Abschluß der Laugenzugabe wurde noch ca. 15min weitergerührt. Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die Versuchsanordnungen für die Fällungsreaktionen.

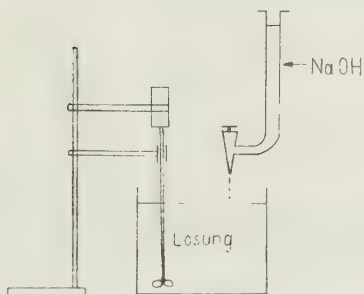


Abb. 6 Mischfällung

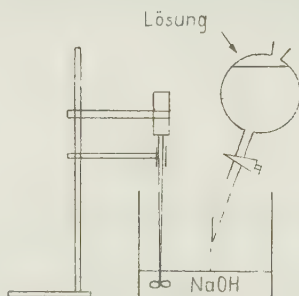


Abb. 7 Umgekehrte Mischfällung

Nach mehrmaligem Dekantieren wurde der Niederschlag mit H_2O bis zur völligen Nitratfreiheit ausgewaschen. Das Absaugen der Flüssigkeit erfolgte jeweils mit einer g4-Filternutsche. Nach jedem Waschgang wurde das Filtrat auf die Anwesenheit von Metall- und Nitrationen geprüft.

5.1.1. Das System CuO/NiO

Diagramm 1 zeigt die Fällungskurven der Hydroxide $Cu(OH)_2$ / $Ni(OH)_2$ für eine Konzentrationskette in Schritten von je-

weils 10%.

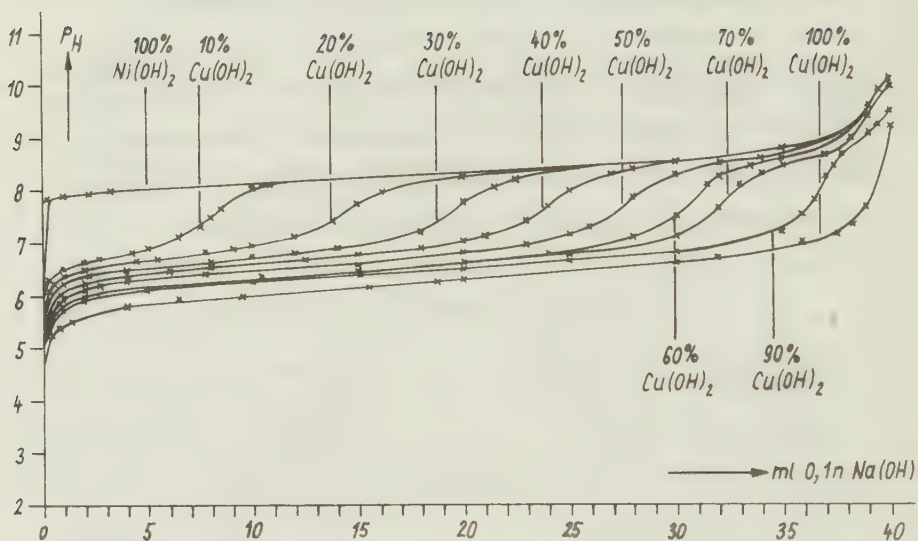


Diagramm 1 Fällungskurven des Systems CuO/NiO bei der Mischfällung

Die Kurven zeigen deutlich den Anstieg des P_H -Wertes mit der Menge der zugegebenen Natronlauge und die bei verschiedenen P_H -Werten erfolgende Ausfällung von Cu(OH)_2 zwischen den Werten 5 und 6, und von Ni(OH)_2 zwischen den Werten 8 und 9. Ferner erkennt man deutlich die Erscheinung der Mitfällung d.h. schon während der Ausfällung von Kupferhydroxid wird ein gewisser Anteil des in der Lösung vorhandenen Nickels mit ausgefällt, obwohl dem P_H -Wert der Lösung nach die Nickelhydroxidfällung noch nicht eintritt. Dieser vom Kupferhydroxid mitgerissene Nickelanteil wird mit abnehmendem Nickelgehalt der Lösung immer geringer, wie Diagramm 2 zeigt.

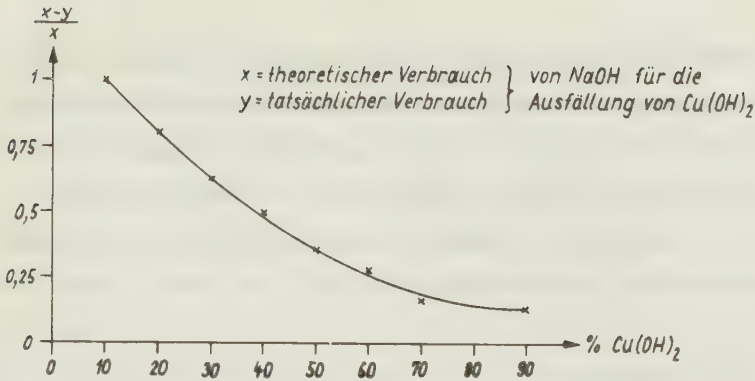


Diagramm 2. Mitfällung bei den Hydroxiden $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$
 Der Wert für die 10%-Probe wurde gleich 1 gesetzt.

5.1.2. Das System $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$

In Diagramm 3 sind die Fällungskurven der Hydroxide dargestellt, wiederum in Konzentrationsschritten von je 10%.

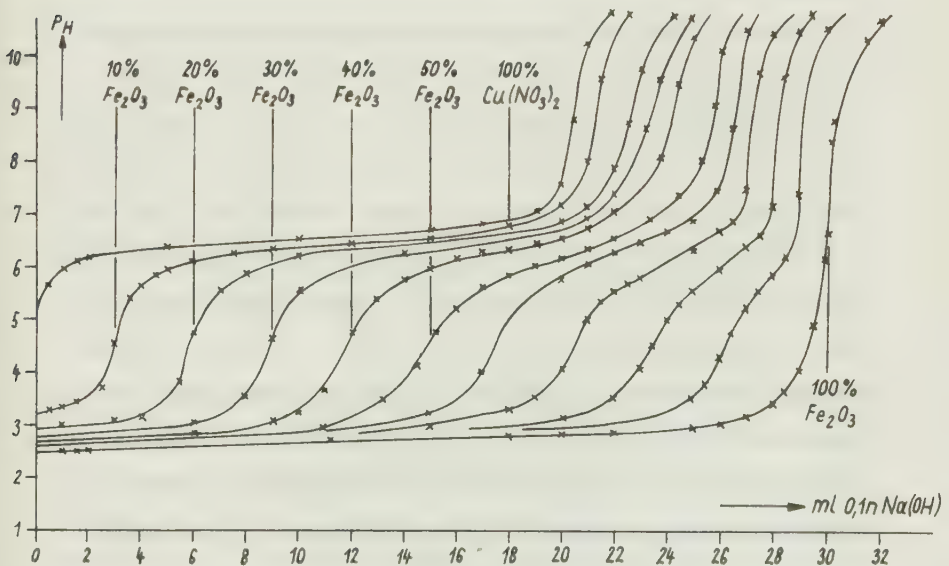


Diagramm 3. Fällungskurven des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ bei der Mischfällung

Bei diesen Lösungsgemischen wird keine Mitfällung beobachtet. Diefür die Fällung jeder Komponente verbrauchte Menge NaOH entspricht genau dem stöchiometrischen Verhältnis. Durch die unterschiedliche Wertigkeit der Metallionen ändert sich der Gesamtverbrauch an Natronlauge mit der Zusammensetzung des Lösungsgemisches.

5.2. Die Trocknung

Da in dieser Arbeit möglichst nur der Einfluß der unterschiedlichen Fällung auf die Struktur der Mischkontakte untersucht werden sollte, nicht aber der Einfluß der Temperatur auf die Mischoxide, so mußte die Trocknungstemperatur unterhalb von Temperaturen liegen, bei denen Festkörperreaktionen möglich sind. Bei dem System CuO/NiO ist bekannt, daß oberhalb von 800°C eine Diffusion von CuO in das NiO-Gitter stattfindet und zwar bis zu einem Gehalt von 30% [12] oder 35% [13]. Auf der anderen Seite ist bekannt, daß Ni(OH)_2 nur sehr schwer sein Wasser abgibt [14]. In Versuchsreihen mit den reinen Hydroxiden, die nach beiden Fällungsprinzipien hergestellt wurden, wurden Trocknungszeit und Temperatur ermittelt. Bei ca. 420°C wurden die Proben solange getrocknet, bis sowohl die Elektronenbeugung wie auch die Röntgenbeugung außer den betreffenden scharfen Oxidbeugungsringen keine anderen Reflexe mehr lieferten. Nickeloxid zeigte etwa ab 10 Stunden Trocknung bei 420°C scharfe auswertbare Beugungsreflexe.

Durch Erhitzung an Luft geht $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei ca. 1100°C in Fe_3O_4 über [11], damit liegt man mit der Trocknungstemperatur von 420°C ebenfalls weit genug von diesem Umwandlungspunkt weg. Nach etwa 5 Stunden Trocknung bei dieser Temperatur lieferten die Präparate scharfe Beugungsdiagramme.

CuO liefert schon bei niedrigeren Temperaturen und wesentlich kürzeren Trocknungszeiten scharfe Beugungsbilder. Die Proben des Systems CuO/NiO wurden 20 Stunden bei 420°C getrocknet, alle Proben des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 12 Stunden bei der gleichen Temperatur.

Die Trocknungstemperatur liegt für alle Komponenten ebenfalls unter den von TAMMANN [10] in seiner empirischen Regel angegebenen Temperaturen t_z für das anfangende Zusammenbacken der Kristalle. Nach dieser empirischen Regel gilt für Oxide in Abhängigkeit von ihrer Schmelztemperatur t_f :

$$t_z = 0,57 (t_f + 273) - 273 \text{ oder } T_z = 0,57 T_f$$

In Tabelle 5 sind die nach dieser Formel berechneten Werte für t_z angegeben.

Tabelle 5. Nach der Regel von TAMMANN berechnete Werte von t_z in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur t_f (t_f nach [1])

	$t_f [^\circ\text{C}]$	$t_z [^\circ\text{C}]$
CuO	1026	467
	Zersetzung	
NiO	2090	1074
Fe_2O_3	1560	772

Die Vortrocknung nach Tabelle 4 erfolgte über 2 Stunden und führte dabei von Zimmertemperatur bis auf etwa 240°C . Reines Kupferhydroxid gibt bei der Erwärmung sein Wasser so schnell ab, daß eine Suspension von Kupferoxid in Wasser entsteht, die langsam eintrocknet. Das Kupferoxid klebt als weiches, mehliges Pulver an Boden und Wand des Porzellantiegels. Alle anderen Präparate trocknen zu unterschiedlich großen, je nach Zusammensetzung verschieden harten Körnern zusammen.

Nach der Vortrocknung wurden die Proben in einer Achatreibschale etwa 15 Minuten lang zu einem feinen Pulver zerrieben und dann wie oben beschrieben weiter getrocknet. Wie die Aufnahmen der fertigen Präparate mit einem Rasterelektronenmikroskop zeigten, ist die Form der Teilchen völlig unregelmäßig. Wenige große Teilchen haben eine größte Länge von ca. 40μ . Die Masse der Teilchen hat eine größte Länge zwischen 3 und 10μ .

Inwieweit die Umhüllungskörner bei der Zerkleinerung nach der Vortrocknung zerbrochen wurden, ist schwer abzuschätzen. Der Anteil an zerbrochenen Körnern muß aber so gering sein, daß das dadurch freiliegende Kupferoxid in den Proben mit 20 und 30 Mol-% CuO-Gehalt bei den verschiedenen Aufnahmen kein Beugungsdiagramm liefert. Bei der Probe mit 40 Mol-% CuO-Anteil erhält man bei 47 kV Beschleunigungsspannung ein Beugungsbild von CuO, bei 28 kV jedoch nicht. Wenn diese CuO-Reflexe von zerbrochenen Umhüllungskörnern stammen würden, müßte ihr Auftreten unabhängig von der Elektronenenergie sein.

Bei der Ausfällung der Hydroxide ballen sich die Nickelhydroxidteilchen um die Kupferhydroxidteilchen als Kondensationskerne zusammen. Beim Calcinieren gehen die Hydroxide unter Wasserabspaltung in die Oxide über. Dabei tritt ein starker Volumenverlust ein. Es entsteht ein poröses Gerüst sich berührender Oxidkörner. Beim Zerreiben in der Reibschale entstehen dann Pulverkörner, deren Bruchstellen die Berührungsstellen der mikrokristallinen Oxid-Umhüllungskörner sind.

Beugungsversuche nach der Vortrocknung lieferten völlig diffuse Aufnahmen. Eine Vakuumtrocknung brachte gegenüber der Trocknung im offenen Ofen keine Vorteile.

Nach Ablauf der Trocknungszeit wurden die Präparate bei 420°C aus dem Ofen genommen und auf Zimmertemperatur abgekühlt, d.h. die Abkühlung erfolgte schnell.

5.3. Nachweisreaktionen

Um eine ungefähre Kontrolle über die Erhaltung der Konzentration der Ausgangslösungen in den Endprodukten zu bekommen, wurde das Filtrat nach jedem Waschvorgang auf das Vorhandensein der betreffenden Metallionen geprüft.

Außerdem wurde das Filtrat auf Nitratfreiheit untersucht und der Filterkuchen solange mit H_2O ausgewaschen, bis der Nachweis auf Nitrationen negativ verlief.

Der Nachweis auf Nitrationen erfolgte durch Unterschichten einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure unter die mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerte Lösung. Bei Anwesenheit von Nitrationen bildet sich an der Grenzfläche beider Lösungen ein blauer Ring.

Zum Nickelnachweis wird ein Tropfen des essigsauren Filtrats auf ein Filterpapier gegeben. Bei Zugabe der Reagenzlösung aus einer gesättigten Lösung von Dimethylglyoxim in 96-prozentigem Alkohol tritt bei Anwesenheit von Ni^{++} eine rote Färbung auf.

Der Kupfernachweis erfolgte mit konzentriertem Ammoniak als Kupfertetramminkomplex.

Der Nachweis auf Eisen-III-Ionen wurde mit Rhodanid geführt. Jedes Reagenz wurde vor seiner Anwendung in einer Testreaktion auf seine Nachweisfähigkeit geprüft. Alle Nachweisreaktionen auf die betreffenden Metallionen in den Filtraten verliefen negativ.

Eine Konzentrationsverschiebung zwischen Ausgangslösung und Endprodukt kann also nur in einem Maße aufgetreten sein, das unterhalb der Nachweismöglichkeiten mit unseren Nachweisreaktionen liegt.

5.4. Ausgangssubstanzen

Als Ausgangssubstanzen für die Herstellung der Mischoxide wurden folgende Präparate verwendet:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Mol.-Gew. 241,60 p.a. Fa. Merck Darmstadt
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Mol.-Gew. 290,81 p.a. Fa. Merck Darmstadt
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Mol.-Gew. 404,00 p.a. Fa. Merck Darmstadt
 NaOH 0,1n, Indikator Methylorange Fa. Merck Darmstadt
 H_2O dest. Fa. Kerndl KG München

Sämtliche Wägungen erfolgten auf einer Digital-Analysen-
waage 2632 der Fa. Sartorius.

6. Untersuchungsergebnisse und Diskussion

6.1. Das System CuO/NiO

6.1.1. Mischfällung

Untersucht wurden Proben mit einem Kupfergehalt von 10, 20, 30, 40, 50 und 90%.

Zunächst wurden die reinen Oxide von Kupfer und Nickel untersucht, die wie nach dem Mischfällungsverfahren hergestellt wurden. Da es sich bei beiden Substanzen um Oxide handelt, deren Strukturen gut bekannt sind, kann man die erhaltenen Werte der Gitterparameter mit den Literaturwerten vergleichen. Bei Nickeloxid ist die Bestimmung der Gitterkonstanten aus dem Beugungsdiagramm aufgrund der kubischen Struktur einfach. Abbildung 8 zeigt ein Beugungsbild von NiO bei 47kV, die Auswertung dazu ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

Beim Kupferoxid mit monokliner Gitterstruktur ist die Berechnung der Gitterkonstanten nicht so einfach, wie Gl. (11) auf Seite 18 zeigt. Hier wurden nach der Beziehung $R \cdot d = \lambda \cdot L$ aus dem Beugungsdiagramm die d-Werte berechnet und mit den d-Werten für CuO aus der ASTM-Kartei^{*)} verglichen. Entsprechend wurde auch bei Beugungsaufnahmen verfahren, die die Beugungsdiagramme beider Oxide enthalten.

Abbildung 9 zeigt ein Beugungsbild von CuO bei 47kV, Tabelle 6 die dazugehörige Auswertung.

Für die Gitterkonstante von Nickeloxid erhielten wir als den Mittelwert aus den Elektronenbeugungsaufnahmen $a_{\text{NiO}} = 4,176 \text{ \AA}$.

^{*)}ASTM: = American Society for Testing Materials

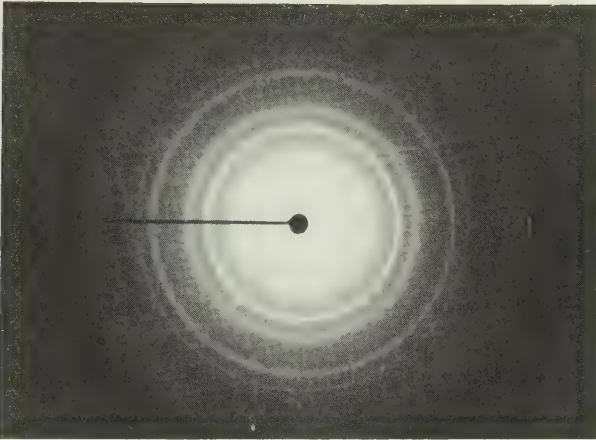


Abb. 8 Elektronenbeugungsaufnahme von Nickeloxid bei 47kV

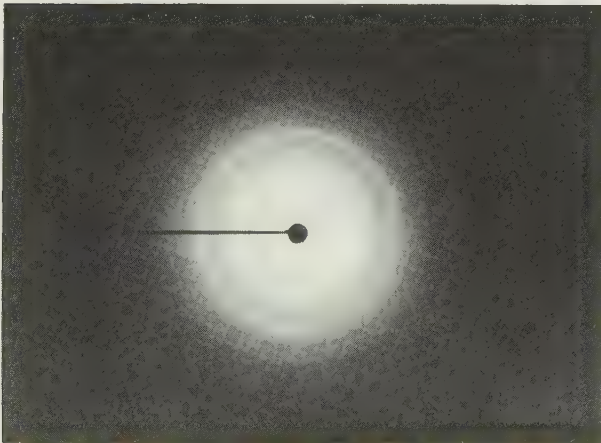


Abb. 9 Elektronenbeugungsaufnahme von Kupferoxid bei 47kV

Tab. 5 Auswertung einer NIO-Aufnahme

Ring Nr.	Int.	Durchmesser außen [cm]		Durchmesser innen [cm]		Radius außen		Radius innen	Radius Mittel- wert R [cm]	R ² [cm ²]	Index h k l	$A^2 = \frac{R^2}{h^2 + k^2 + l^2}$ [cm ²]
		links	rechts	links	rechts							
1	sst	10,950	13,180	10,973	13,156	1,115		1,0915	1,103	1,2172	1 1 1	0,4057
2	sst	10,774	13,354	10,810	13,330	1,29		1,26	1,275	1,6256	2 0 0	0,4064
3	sst	10,244	13,883	10,282	13,856	1,8195		1,787	1,803	3,2517	2 2 0	0,4064
4	m	9,937	14,186	9,968	14,161	2,1245		2,0965	2,111	4,4542	3 1 1	0,4049
5	m	9,836	14,280	9,867	14,270	2,222		2,2015	2,212	4,8918	2 2 2	0,4076
6	ss	9,505	14,620	9,530	14,633	2,5575		2,5515	2,555	6,5255	4 0 0	0,4078
7	s	9,270	14,857	9,303	14,825	2,7935		2,761	2,777	7,7131	3 3 1	0,4059
8	m	9,187	14,934	9,230	14,905	2,8735		2,855	2,855	8,1539	4 2 0	0,4077
9	m	8,925	15,200	8,946	15,170	3,1375		3,112	3,125	9,7641	4 2 2	0,4068

Mittelwert von $A^2 = 0,4066$

Tab. 6. Auswertung einer CuO-Aufnahme

Ring Nr.	Int.	Durchmesser außen [cm]		Durchmesser innen [cm]		Radius		d[Å] berechnet mit $\lambda I=2,675$	d[Å] nach ASTM- Kartei	h k l
		links	rechts	links	rechts	außen	innen			
1	s	11,203	13,154	11,237	13,144	0,9755	0,9535	2,754	2,751	1 1 0
2	sst	11,118	13,251	11,146	13,222	1,0665	1,038	2,525	2,530 2,523	0 0 2 1 1 1
3	st	11,031	13,342	11,050	13,310	1,1555	1,13	2,325	2,323 2,312	1 1 1 2 0 0
4	ss	10,809	13,557	10,830	13,527	1,374	1,3485	1,952	1,959	1 1 2
5	s	10,733	13,623	10,755	13,610	1,445	1,4275	1,850	1,866 1,778	2 0 2 1 1 2
6	s	10,618	13,745	10,640	13,715	1,5635	1,5375	1,714	1,714	0 2 0
7	ss	10,504	13,855	10,534	13,828	1,6755	1,647	1,599	1,581	2 0 2
8	st	10,403	13,965	10,430	13,937	1,781	1,7535	1,503	1,505	1 1 3
9	st	10,300	14,083	10,330	14,035	1,8915	1,8525	1,419	1,418 1,410	0 2 2 1 1 1 3 1 0
10	st	10,242	14,135	10,280	14,090	1,9465	1,905	1,379	1,375	2 2 0 1 1 3
11	m	10,058	14,304	10,086	14,265	2,123	2,0895	1,261	1,265 1,262	0 0 4 2 2 2

Der Literaturwert beträgt $a_{\text{NiO}} = 4,1767 \text{ \AA}$ [8] .

Die Auswertung der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von Kupferoxid lieferte beim Vergleich der d-Werte aus diesen Aufnahmen mit den d-Werten der Literatur auch gute Übereinstimmung. Für die Mischoxide der Mischfällung sind die Ergebnisse der Beugungsuntersuchungen in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tab. 7. Ergebnisse der Beugungsuntersuchungen an CuO/NiO-Mischoxiden aus Mischfällungen (MF)

CuO-Konzentration [Mol-%]	Elektronenbeugung		a_{NiO} [Å] aus EB	Röntgenbeugung	
	CuO	NiO		CuO	NiO
10	-	+	4,178	-	+
20	-	+	4,176	+	+
30	-	+	4,177	+	+
40	28kV: - 47kV: +	+	4,173	+	+
50	28kV: + 47kV: +	+	4,168	+	+
90	+	+	-	+	+

In Spalte 4 der Tabelle sind die Mittelwerte der Gitterkonstanten von NiO angegeben, wie sie sich aus Elektronenbeugungsaufnahmen ergeben. Die Intensität der NiO-Beugungsringe nimmt entsprechend der Oxidkonzentration stetig ab. Auch bei der geringsten Konzentration von 10% NiO sind die Beugungsringe von NiO noch zu sehen (siehe Abb. 10).

Das Auftreten der Beugungsreflexe von Kupferoxid zeigt ein anderes Verhalten. Bis zu einer Konzentration von 30% CuO

treten bei höchster Beschleunigungsspannung (47 kV) keine Beugungsreflexe von CuO auf. Bei einem Gehalt von 40 Mol-% CuO sind bei der höchstmöglichen Beschleunigungsspannung (47 kV) die stärksten CuO-Beugungsringe gerade sichtbar. Vermindert man die Elektronenenergie auf 28 keV, so sind diese Beugungsreflexe wieder verschwunden (Abb. 11 und 12). Bei Proben mit 50% CuO-Gehalt treten bei hoher Beschleunigungsspannung Nickeloxid- und Kupferoxidbeugungsdiagramme mit vergleichbarer Intensität auf. Bei abnehmender Härte der Strahlung nimmt die Intensität der Kupferoxidbeugungsringe im Vergleich zu den Nickeloxidbeugungsringen stärker ab, aber sie bleiben auch bei einer Beschleunigungsspannung von 28 kV noch gut sichtbar (Abb. 13 und 14). Bei noch weiter herabgesetzter Elektronenenergie wird die Intensität der Beugungsbilder zu gering, die Beugungsreflexe verschwinden im Untergrund. Eine Beobachtung des Beugungsbildes auf dem Leuchtschirm ist nicht mehr möglich, und damit erhält man keinen Anhaltspunkt für die Belichtung der Photoplaten; man erhält keine auswertbaren Beugungsaufnahmen mehr.

Die Erscheinung, daß bei der mit unserer Apparatur erreichbaren höchsten Beschleunigungsspannung bis zu einem Gehalt von 30% CuO keine Elektronenbeugungsdiagramme dieser Substanz auftreten, kann auf verschiedene Weise erklärt werden:

1. CuO fällt sehr fein aus und ist elektronenbeugungsamorph.
2. CuO kann bis zu 30% [12] bzw. 35% [13] in das Gitter von

Abb.10 Beugungsbild einer
Mischfällungsprobe mit
90% CuO-Gehalt bei 47kV

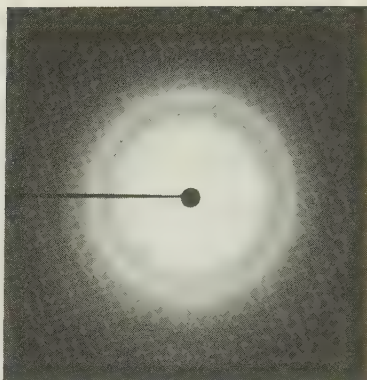


Abb.11 Beugungsbild einer
Mischfällungsprobe mit
40% CuO-Gehalt bei 47kV

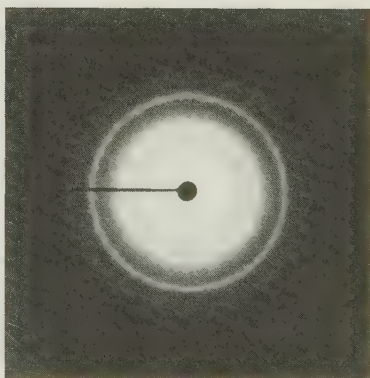
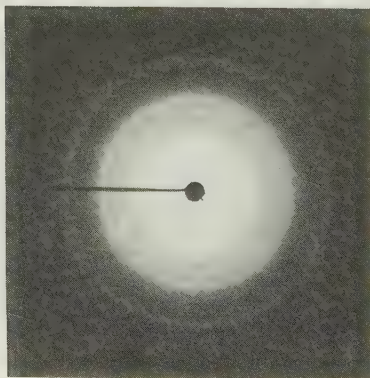


Abb.12 Beugungsbild der
40%-Probe bei 28kV



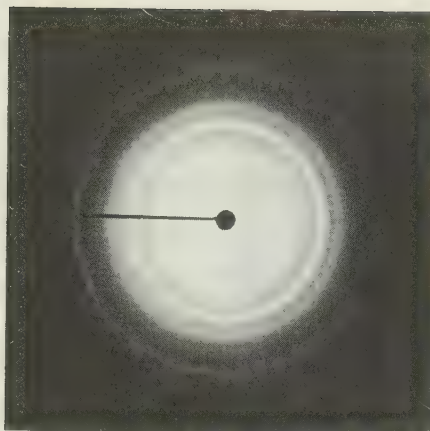


Abb. 13 Beugungsbild einer Mischfällungsprobe mit einem CuO-Gehalt von 50%, aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung von 47kV

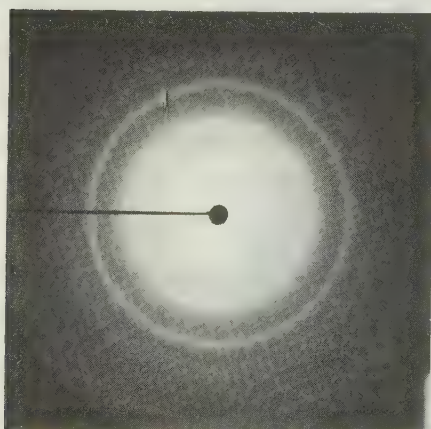


Abb. 14 Beugungsbild der 50%-Probe bei einer Beschleunigungsspannung von 28kV

NiO eingebaut werden, ohne daß sich die Gitterkonstante von Nickeloxid merklich ändert.

3. CuO ist von Nickeloxid bedeckt, und die Elektronenenergie reicht auch bei höchster Beschleunigungsspannung nicht aus, um die Deckschicht aus Nickeloxid zu durchdringen und das eingeschlossene Kupferoxid zu erreichen.

Wenn die Annahmen 1 und 2 stimmen, dann dürfen die Proben mit bis zu 30% CuO-Gehalt weder bei Elektronenbeugung mit noch härterer Elektronenstrahlung (Beschleunigungsspannungen 60, 80 und 100kV) noch bei Röntgenuntersuchungen Beugungsbilder von CuO liefern.

Da an unserem Institut kein Elektronendiffraktor für höhere Beschleunigungsspannungen vorhanden ist, wurden zunächst Röntgenbeugungsuntersuchungen am Institut für anorganische Chemie der Universität München durchgeführt. Die Ergebnisse der Röntgenbeugung sind in Tabelle 7 angegeben. Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen mit Kupfer-K α -Strahlung zeigen bei einer Probe mit 20% CuO-Gehalt deutlich die intensiven CuO-Beugungslinien. Bei einem Gehalt von 30% CuO ist das Beugungsdiagramm von CuO neben den NiO-Linien vollständig sichtbar (siehe Kap. 7 Röntgenbeugung).

Aufgrund dieser Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung wurden am gleichen Institut Elektronenbeugungsversuche am Elektronenmikroskop ELMISKOP Ia der Fa. Siemens bei 80kV durchgeführt. Die Feinstrahlbeugung lieferte für die Proben mit 20 und 30% CuO-Gehalt neben NiO-Beugungsringen auch Kupferoxidringe im Beugungsdiagramm (siehe Abb. 15, 16, 17).

Abb. 15 Beugungsbild einer Mischfällungsprobe mit 50%-CuO-Gehalt aufgenommen mit Feinstrahlbeugung bei 80kV

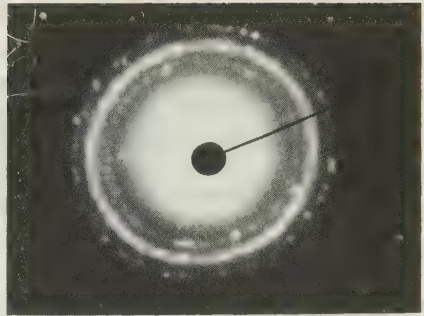


Abb. 16 Feinstrahlbeugungsbild einer Mischfällungsprobe mit einem CuO-Gehalt von 30% bei 80kV

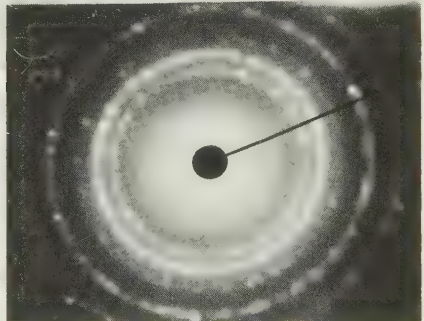
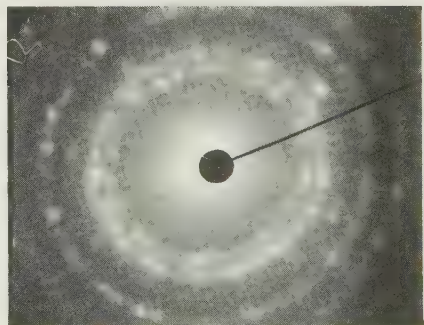


Abb. 17 Feinstrahlbeugungsbild einer Mischfällungsprobe mit einem CuO-Gehalt von 20% bei 80kV



Die Probe mit 10% CuO-Gehalt lieferte auch bei diesen Untersuchungen keine Beugungsreflexe von CuO.

Das Auftreten der CuO-Beugungsreflexe bei verschiedenen Konzentrationen hängt von der Größe der Beschleunigungsspannung und damit von der Energie der Elektronen, also von der Eindringtiefe der Elektronen ab.

Diese Untersuchungsergebnisse an den Mischfällungsproben deuten darauf hin, daß das CuO von NiO b e d e c k t ist. Je höher die Konzentration von CuO wird, desto dünner wird die Bedeckung durch NiO. Ab einer gewissen Schichtdicke durchdringen die Elektronen je nach ihrer Energie die Deckschichten und erreichen die eingeschlossene Komponente aus CuO [15]. Die Mischfällungsprobe mit einem Gehalt von 10% CuO liefert weder bei Elektronen- noch bei Röntgenbeugung Reflexe von CuO.

Stellt man ein mechanisches Gemisch der Oxide von Nickel und Kupfer mit einem CuO-Gehalt von ca. 10% ($\text{CuO: } 2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}$; $\text{NiO: } 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}$) her, aus Oxiden, die einzeln durch eine äquivalente Präparation (MF) dargestellt wurden, so erhält man auch bei diesem CuO-Gehalt deutlich sichtbare Kupferoxidreflexe neben dem Beugungsbild von Nickeloxid, sowohl bei Elektronenbeugung als auch bei Röntgenbeugung. Die Nachweisgrenze liegt also bei beiden Verfahren für diese Präparate tiefer als 10% (siehe Abb. 18).

Bei der gemeinsamen Fällung, der Mischfällung, muß man aber auch eine gewisse gegenseitige Störung bei der Ausbildung der Gitter in Betracht ziehen, sodaß ein Teil der

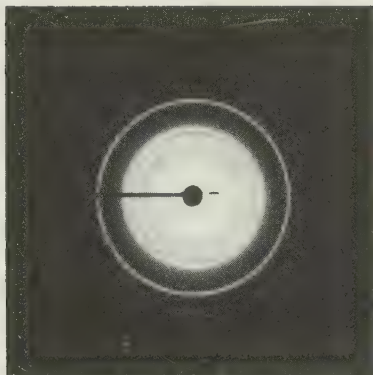


Abb. 18 Elektronenbeugungsbild von trocken gemischten Oxiden (CuO/NiO) mit einem CuO -Gehalt von ca. 10% bei einer Beschleunigungsspannung von 47kV

Substanz aus nicht beugungsfähigen zu kleinen Kristalliten besteht. Außerdem kann sich bei der Probe mit 10% CuO-Gehalt die Mitfällung bemerkbar machen, die ja bei dieser Konzentration ganz erheblich ist. Immerhin scheidet sich während der Fällung des Kupferhydroxids ebensoviel Nickel aus der Lösung ab wie Kupfer, wie das Fällungsdiagramm (Diagr.1) zeigt. Inwieweit in dieser gutgemischten Komponente eine Aufnahme von CuO in ein sich ausbildendes NiO-Gitter bei der Calcinierung stattfindet, ist hier nicht nachweisbar. Für diesen Nachweis müßte man die Fällung nach der Kupferhydroxidfällung abbrechen.

In diesem Mitfällungsanteil könnten bis zu 35% des in der Probe enthaltenen Kupferoxids im NiO-Gitter eingebaut werden. Damit bleiben in der Probe mit 10% CuO-Gehalt nur noch 6,5% des vorhandenen Kupferoxids für die Ausbildung eines selbständigen Kupferoxidgitters übrig.

Die Anteile von nicht beugungsfähiger Substanz und von in Lösung gegangenen Kupferoxid könnten den verbleibenden Teil des Kupferoxids unter die Nachweisgrenze beider Beugungsverfahren drücken.

6.1.2. Umgekehrte Mischfällung

Untersucht wurden Proben mit einem CuO-Gehalt von 10, 20, 30, 40, 50 und 70%.

Tabelle 8 zeigt die Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 8. Zusammenstellung der Beugungsbefunde an CuO/NiO-Mischoxiden bei der umgekehrten Mischfällung (UMF).

CuO-Konzentration [Mol-%]	Elektronenbeugung		a_{NiO} [Å] aus EB	Röntgenbeugung	
	CuO	NiO		CuO	NiO
10	-	+	4,175	-	+
20	-	+	4,175	-	+
30	-	+	4,173	-	+
40	-	+	4,165	-	+
50	+	+	4,177	+	+
70	+	+	-	+	+

In Spalte 4 der Tabelle sind wiederum die Mittelwerte der Gitterkonstanten von NiO angegeben, wie sie aus Elektronenbeugungsaufnahmen berechnet wurden.

Die Proben mit einem CuO-Gehalt von 10 bis 40% zeigen weder bei der Elektronenbeugung noch bei der Röntgenbeugung Reflexe von CuO. Bei einem Gehalt von 50% und höher treten bei beiden Beugungsverfahren neben Nickeloxidbeugungsringen auch die von Kupferoxid auf. Die Intensität der CuO-Beugungsringe ist bei der Elektronenbeugung im Verhältnis zur Intensität der NiO-Beugungsringe unabhängig von der Beschleunigungsspannung der Elektronen.

Das gleichbleibende Intensitätsverhältnis der Beugungsreflexe beider Komponenten bei variierender Elektronenenergie läßt darauf schließen, daß beide Komponenten des Mischka-

talysators oberhalb einer CuO-Konzentration von etwa 40% in regelloser Verteilung nebeneinander vorliegen. Abb. 19 und 20 zeigen die Beugungsbilder der Probe 70% CuO-UMF bei verschiedenen Elektronenenergien.

Das Fehlen von Kupferoxidreflexen auch bei Elektronenbeugung mit 80 kV Beschleunigungsspannung und bei Röntgenbeugung an Proben mit Gehalten bis zu 40% CuO läßt den Schluß zu, daß sich bis zu dieser Konzentration bei der umgekehrten Mischfällung kein selbständiges CuO-Gitter ausbildet. Das Kupferoxid wird vom Nickeloxid in fester Lösung aufgenommen.

HALL und ALEXANDER [13] fanden bei ihren röntgenographischen Untersuchungen an NiO/CuO-Mischungen, daß in Proben, die bei 400°C calciniert werden, bis zu 35% der Nickelatome in der kubischen Phase durch Kupfer ersetzt sind. Außerdem stellen sie eine Aufweitung des NiO-Gitters von 0,4% fest. Mit steigender Sinterungstemperatur wird eine Abnahme der im Nickeloxid gelösten CuO-Menge festgestellt.

Aus einer Arbeit von FEITKNECHT und MAGET [12] über Hydroxidmischungen von Kupfer und Nickel aus gemischten Chloridlösungen geht hervor, daß die Zusammensetzung der gemeinsam gefällten Hydroxide sehr stark von der angewendeten Fällungsmethode (Mischfällung oder umgekehrte Mischfällung) abhängt. Auch in dieser Arbeit wird ein Nickeloxid mit 30% CuO-Gehalt gefunden.

Nach RIGAMONTI [16] nehmen bei 900°C geglühte CuO/NiO-Mischungen 30 bis 35 Mol-% CuO in das NiO-Gitter auf, nach SCHAAF [17]

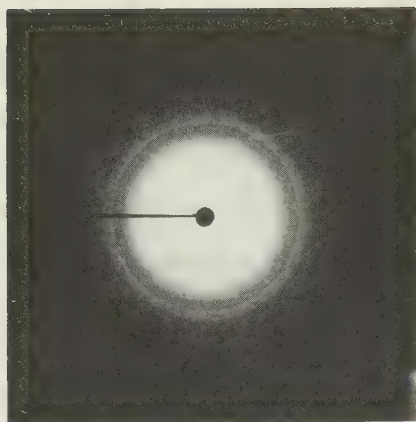


Abb. 19 Elektronenbeugungsbild einer Probe der umgekehrten Mischfällung mit einem CuO-Gehalt von 70%, aufgenommen mit einer Beschleunigungsspannung von 47kV

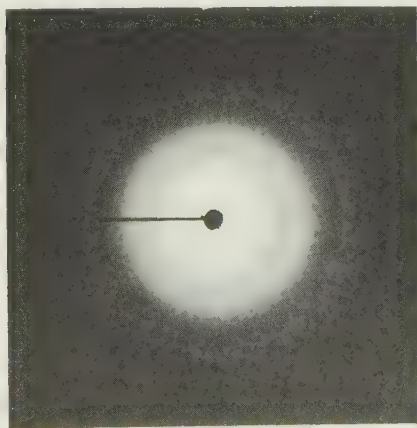


Abb. 20 Beugungsbild der 70%-Probe der umgekehrten Mischfällung mit einer Beschleunigungsspannung von 28kV

bis zu 30%.

Bei der Bestimmung der Gitterkonstanten des Nickeloxids ist der Fehler aufgrund der wesentlich breiteren Beugungsringe des NiO größer als bei der Auswertung der TlCl-Eichaufnahmen.

6.1.3. Fehlerabschätzung bei der Bestimmung der Gitterkonstanten von NiO

Aus
$$a = \frac{\lambda L}{A}$$

erhält man für den Fehler von a:

$$\Delta a = \left| \frac{a}{A} \right| \Delta(\lambda L) + \left| \frac{\lambda L}{A^2} \right| \Delta A$$

Die Schwankungen von A werden hervorgerufen durch die nicht vollkommene Reproduzierbarkeit der Wellenlänge λ und des Abstandes L. Diese sind etwa den sich bei den Eichmessungen ergebenden Werten gleich. Der mittlere Fehler von A bei den Eichmessungen war

$$\Delta A = \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

Da Nickeloxid wesentlich breitere und weniger Linien als Thalliumchlorid ergibt und wegen der geringeren Anzahl der Aufnahmen nehmen wir für Nickeloxid an:

$$\Delta A = \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

Mit dem Wert $\Delta(\lambda L) = \pm 13 \cdot 10^{-4} \text{ Åcm}$ aus den Eichaufnahmen und $A^2 = 0,4066 \text{ cm}^2$ aus Tabelle 5 ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Delta a &= \left| \frac{1}{0,637} \right| \cdot 13 \cdot 10^{-4} + \left| \frac{2,654}{0,407} \right| \cdot 5 \cdot 10^{-4} \\ &= 53 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-3} \\ \Delta a &= \pm 0,005 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Wie die Werte der Gitterkonstanten von NiO in den Tabellen 7 und 8 zeigen, ist mit Elektronenbeugungsuntersuchungen bei den Mischoxiden aus Mischfällung und umgekehrter Mischfällung keine Änderung der Gitterkonstanten des Nickeloxids gegenüber reinem Nickeloxid festzustellen [18,19].

Aus Beugungsaufnahmen von Mischoxiden, bei denen neben den Beugungsringen des Nickeloxids die des Kupferoxids mit vergleichbarer Intensität auftreten, ist eine genaue Bestimmung der Gitterkonstanten des Nickeloxids nur noch sehr schwer möglich wegen der teilweisen Überlagerung von Beugungsringen beider Systeme. Die Indizierung vieler CuO-Ringe ist in diesem Falle wegen des Linienreichtums des CuO-Beugungsdiagramms immer noch möglich.

6.2. Das Sytem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristallisiert rhomboedrisch mit den Gitterkonstanten $a = 5,4243$ und $\alpha, \beta = 55^\circ 17' [8]$. CuO hat ein monoklines Gitter mit $a = 4,662$, $b = 3,417$, $c = 5,118$ und $\alpha, \beta = 99^\circ 29' [8]$. Abbildung 21 zeigt ein Elektronenbeugungsbild von Fe_2O_3 und von CuO aufgenommen mit einer Beschleunigungsspannung von 47 kV. Ein Vergleich mit dem Beugungsdiagramm von Kupferoxid zeigt, daß sich sehr viele Beugungsringe beider Systeme überlagern. Die Intensität der Reflexe ist jedoch unterschiedlich. In Tabelle 10 sind einige d-Werte von CuO und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit Angabe der zugehörigen Netzebene und der auftretenden Intensität nach der ASTM-Kartei wiedergegeben.

In Tabelle 9 sind die Mittelwerte von Ringradien aus Elektronenbeugungsaufnahmen von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit den geschätzten Intensitäten angegeben. Die d-Werte wurden mit λL von zugehörigen Eichaufnahmen berechnet. Die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den Werten der ASTM-Kartei (Tab. 10) ist sehr gut.

Tabelle 9 Mittlere Radien der Beugungsringe für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 47 kV und daraus berechnete d-Werte und die geschätzten Intensitäten

Int.	R	d
st	0,738	3,6
sst	0,984	2,702
sst	1,061	2,505
st	1,205	2,206
st	1,445	1,838
st	1,570	1,693
s	1,664	1,597
st	1,792	1,483
st	1,831	1,452
m	2,034	1,307

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

CuO

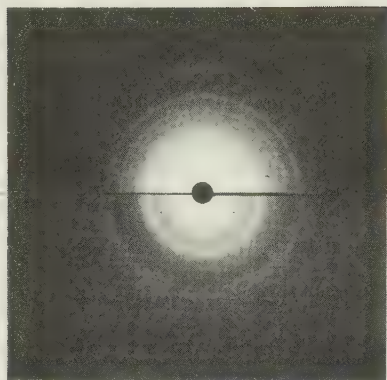


Abb. 21 Beugungsbilder von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (oben) und von CuO (unten) aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung von 47kV

Tabelle 10. Netzebenenabstände von CuO und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nach der ASTM-Kartei

CuO			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
d [Å]	Int. I/I1	h k l	d [Å]	Int. I/I1	h k l
2,75	12	1 1 0	3,66	25	0 1 2
2,530	49	0 0 2	2,69	100	1 0 4
2,523	100	$\bar{1}$ 1 1	2,51	50	1 1 0
2,323	96	1 1 1	2,285	2	0 0 6
2,312	30	2 0 0	2,201	30	1 1 3
1,959	3	$\bar{1}$ 1 2	2,07	2	2 0 2
1,866	25	$\bar{2}$ 0 2	1,838	40	0 2 4
1,778	2	1 1 2	1,69	60	1 1 6
1,714	8	0 2 0	1,634	4	2 1 1
1,581	14	2 0 2	1,596	16	0 1 8
1,505	20	$\bar{1}$ 1 3	1,484	35	2 1 4
1,418	12	0 2 2	1,452	35	3 0 0
1,41	15	$\bar{3}$ 1 1 / 3 1 0	1,349	4	2 0 8
1,375	19	2 2 0 / 1 1 3	1,31	20	1 1 9

Die Identifizierung der auftretenden Beugungsringe bei Aufnahmen der Mischoxide erfolgt ebenfalls durch Berechnung der d-Werte aus den Ringradien mit den zugehörigen Eichaufnahmen und anschließenden Vergleich mit den d-Werten der ASTM-Kartei.

6.2.1. Die Mischfällung

Bis zu einem Gehalt von 30% Fe_2O_3 treten sehr starke CuO-Beugungsringe auf. Bei 40% treten neben CuO- auch $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Beugungsringe mit sehr geringer Intensität auf; außerdem treten Ringe auf, die weder dem CuO- noch dem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -System angehören. Bei 50% CuO-Gehalt nimmt die Intensität der CuO-Beugungslinien merklich ab, die Intensität der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Reflexe bleibt schwach und die Intensität der fremden Linien nimmt zu. Bei 60% sind die Kupferoxidringe nur noch schwach, die fremden Beugungsreflexe haben mittlere Intensität erreicht, und die Intensität der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Reflexe ist konstant geblieben. Bei einer Konzentration von 70% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind die CuO-Beugungsringe verschwunden, es treten nur noch fremde Beugungsringe und Reflexe von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit geringer Intensität auf. Bei 80% treten die fremden Beugungsringe nur noch mit geringer Intensität auf. Die Eisenoxidringe nehmen an Intensität zu. Bei 90% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt treten nur noch Beugungsringe dieser Komponente auf.

Das System der fremden Beugungsringe läßt sich dem kubischen Gitter von Fe_3O_4 zuordnen. Als Mittelwert für die Gitter-

konstante erhalten wir aus den Elektronenbeugungsaufnahmen den Wert $a = 8,31 \text{ \AA}$. Es ist anzunehmen, daß es sich bei den neu auftretenden Beugungsreflexen um das Beugungsdiagramm des Kupfer-Eisen-Spinells CuFe_2O_4 handelt.

In Diagramm 4 ist das Auftreten der drei Komponenten in den Mischfällungsproben in Abhängigkeit von der α -Eisenoxid-Konzentration mit Hilfe des Intensitätsverhaltens je eines charakteristischen Beugungsringes dargestellt.

Für das Auftreten von CuO wurde der Reflex $1\ 1\ 1 \triangleq R = 1,14\text{cm}$, für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ der Reflex $1\ 0\ 4 \triangleq R = 0,98\text{cm}$ und für den Spinell der Reflex $4\ 0\ 0 \triangleq R = 1,28\text{cm}$ (bei 47kV Beschleunigungsspannung) ausgewählt.

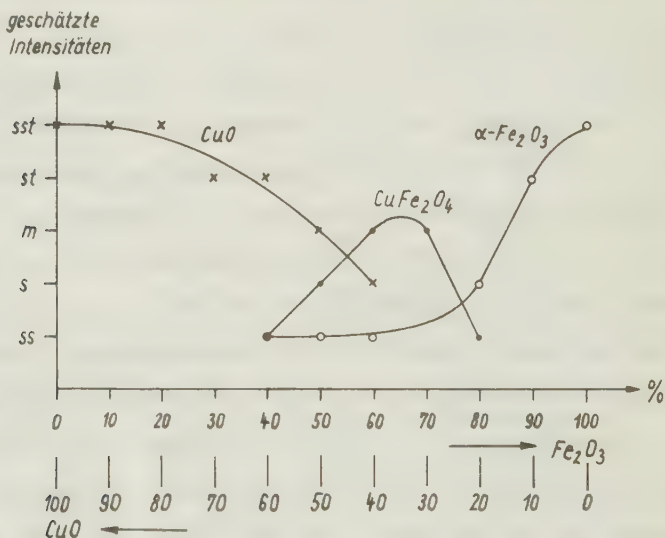


Diagramm 4. Geschätzte Intensitäten der charakteristischen Beugungsringe der auftretenden Komponenten bei den Mischfällungsproben

Tabelle 11 zeigt die Auswertung einer Beugungsaufnahme von einer Mischfällungsprobe mit einem Fe_2O_3 -Gehalt von 70%. Mit dem Mittelwert $A^2 = 0,102$ aus Tabelle 11 und dem Wert $\lambda^2 L^2 = 7,0364 \text{ \AA}^2 \text{cm}^2$ aus der zugehörigen Eichaufnahme erhält man nach der Formel

$$a^2 = \frac{\lambda^2 L^2}{A^2}$$

für den vermuteten Kupfer-Eisen-Spinell die Gitterkonstante $a = 8,306 \text{ \AA}$.

Die Gitterkonstante von Fe_3O_4 beträgt $a = 8,391 \text{ \AA}$ [8].

Daß es sich hier nicht um die tetragonale Form des Kupfer-Eisen-Spinells mit den Gitterkonstanten $a = 8,216$ und $b = 8,709$ handelt, entnehmen wir der Tatsache, daß das Beugungsbild der tetragonalen Phase von CuFe_2O_4 wesentlich lithiumreicher ist und daß Beugungsreflexe, die mit beträchtlicher Intensität auftreten müßten, in den von uns aufgenommenen Beugungsdiagrammen fehlen.

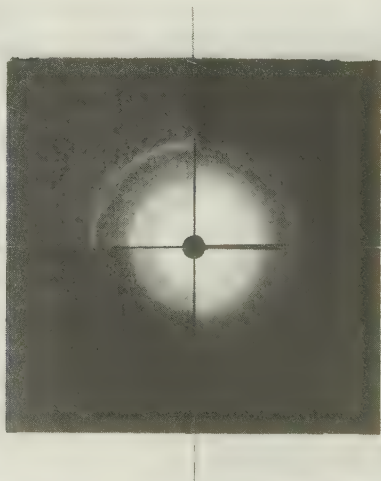
Tabelle 12 bringt einen Vergleich der d-Werte von kubischem Fe_3O_4 und tetragonal vorliegendem CuFe_2O_4 nach der ASTM-Kartei.

In Abbildung 22 sind zum Vergleich die Beugungsbilder von vier Proben gleicher Konzentration wiedergegeben, die durch verschiedene Mischung der Komponenten bei gleicher Temperaturbehandlung hergestellt wurden.

Getrennt gemischte Proben

Oxide trocken gemischt

Hydroxide naß gemischt



Mischfällung

umgekehrte Mischfällung

Proben aus gemeinsamer Fällung

Abb. 22 Beugungsbilder von vier Proben im gleichen Mischungsverhältnis ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: CuO = 1 : 1) nach einer Calcinierung von 12 Stunden bei 420°C , aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung von 47kV

Tabelle 11. Auswertung einer Beugungsaufnahme von 70% Fe₂O₃/GuO MF

Ring Nr.	Int.	Durchmesser außen [cm]		Durchmesser innen [cm]		Radius Mittel- wert R [cm]	R ² [cm ²]	Index h k l	$A^2 = \frac{R^2}{h^2 + k^2 + l^2}$ [cm ²]
		links	rechts	links	rechts				
1				zu dunkel					
2	st	10,480	12,295	10,504	12,287	0,8995	0,8091	2 2 0	0,1011
3	sst	10,315	12,456	10,347	12,440	1,0585	1,1204	3 1 1	0,1019
4	m	10,086	12,677	10,120	12,665	1,284	1,6468	4 0 0	0,1030
5	s	9,805	12,947	9,840	12,936	1,5595	2,4321	4 2 2	0,1013
6	m	9,706	13,064	9,734	13,053	1,6693	2,7864	333/511	0,1032
7	st	9,580	13,200	9,620	13,173	1,7933	3,2157	4 4 0	0,1005
8	s	9,277	13,487	9,320	13,470	2,09	4,3681	5 3 3	0,1016
9	m	9,160	13,600	9,187	13,576	2,2073	4,8719	4 4 4	0,1015
10	m	8,975	13,797	8,990	13,775	2,4018	5,7684	6 4 2	0,1030
11	s	8,910	13,870	8,944	13,847	2,4658	6,0799	553/731	0,1030

Mittelwert von A² = 0,102

Tabelle 12. Gegenüberstellung von Netzebenenabständen in
kubischem Fe_3O_4 und tetragonalem CuFe_2O_4 nach
der ASTM-Kartei

Fe_3O_4			CuFe_2O_4		
d [Å]	Int. I/I ¹	h k l	d [Å]	Int. I/I ¹	h k l
4,85	40	1 1 1	4,849	30	1 1 1
2,966	70	2 2 0	2,995	30	2 0 2
			2,911	15	2 2 0
			2,603	50	1 1 3
2,53	100	3 1 1	2,495	100	3 1 1
2,419	10	2 2 2	2,421	20	2 2 2
2,096	70	4 0 0	2,182	25	0 0 4
			2,059	50	4 0 0
			1,94	10	3 1 3
			1,894	5	3 3 1
			1,746	15	2 2 4
1,712	60	4 2 2	1,696	25	4 2 2
			1,672	25	1 1 5
1,614	85	3 3 3 / 5 1 1	1,614	30	3 3 3
			1,588	50	5 1 1
1,483	85	4 4 0	1,497	100	4 0 4
			1,455	50	4 4 0
			1,394	10	5 3 1
			1,371	10	2 0 6
1,327	20	6 2 0	1,302	10	6 2 0
			1,298	15	3 3 5
			1,290	30	5 3 3
1,279	30	5 3 3			

6.2.2. Die umgekehrte Mischfällung

Im Gegensatz zum System CuO/NiO zeigt sich zwischen den Proben der Mischfällung und der umgekehrten Mischfällung kein grundsätzlicher Unterschied, sondern nur ein graduel-
ler. In Diagramm 5 werden wie bei den Mischfällungsproben wieder die drei charakteristischen Beugungsringe für die Darstellung des Auftretens der drei Komponenten herangezo-
gen.

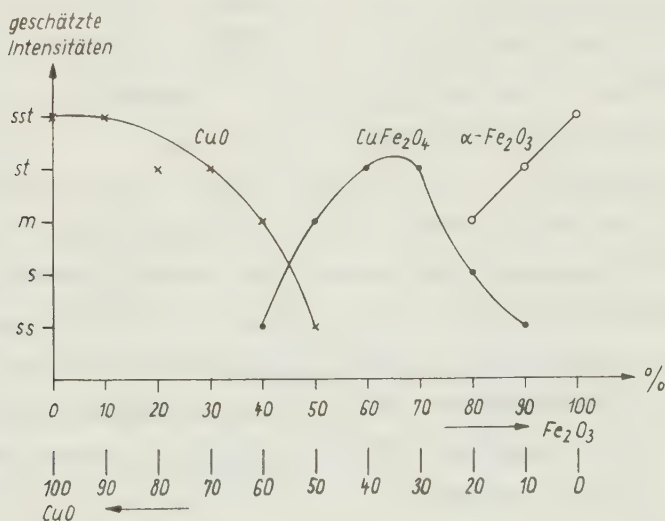


Diagramm 5. Auftreten der Komponenten bei der umgekehrten Mischfällung

Die Konzentrationsbereiche, in denen die Beugungsreflexe von CuO oder $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ auftreten, sind in diesem Falle kleiner geworden, dagegen hat sich der Bereich vergrößert, in dem die

fremden Beugungsringe auftreten, die bei der Mischfällung als Beugungsreflexe der kubischen Phase von CuFe_2O_4 identifiziert wurden. Mit merklicher Intensität treten diese Ringe jetzt zwischen 40 und 90% Gehalt an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ auf. Das Maximum ihrer Intensität liegt zwischen 60 und 70%. Eine Intensitätsabhängigkeit der Beugungsringe der einzelnen Komponenten untereinander von der Elektronenenergie konnte bei beiden Mischungsreihen nicht festgestellt werden. Tabelle 13 zeigt die Auswertung einer Beugungsaufnahme mit einem Gehalt von 60% Fe_2O_3 . Mit dem Wert von A^2 aus Tabelle 13 und dem zugehörigen Wert von $\lambda^2 L^2 = 7,03 \text{ \AA}^2 \text{cm}^2$ aus der Eichaufnahme erhält man für den Kupfer-Eisen-Spinell die Gitterkonstante $a = 8,322 \text{ \AA}$.

Um herauszufinden, welcher Präparationsschritt oder welcher Zustand der Ausgangsprodukte für die Entstehung dieses Kupferferrites maßgebend ist, wurden vier Präparate im Mischungsverhältnis 1:1 hergestellt. Die Hydroxide für diese Mischungen wurden nach dem Mischfällungsverfahren einzeln gefällt.

Präparat 1: Die Hydroxide wurden einzeln gewaschen, dann naß gemischt und dem üblichen Trocknungsverfahren unterworfen.

Präparat 2: Vorgetrocknetes Fe_2O_3 (2h bis 220°C) wurde in der Reibschale zerrieben und mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ naß vermischt. Danach wurde es 12 Stunden bei 420°C getrocknet und nochmal zerrieben.

Präparat 3: Vorgetrocknetes CuO (2h bis 220°C) wurde mit Eisenoxidhydrat naß vermischt und dann wie Prä-

Tabelle 13. Auswertung einer Probe der umgekehrten Mischfällung mit einem Fe_2O_3 -Gehalt von 60%

Ring Nr.	Int.	Durchmesser außen [cm]		Durchmesser innen [cm]		Radius Mittel- wert R [cm]	R^2 [cm ²]	Index h k l	$A^2 = \frac{R^2}{h^2+k^2+l^2}$ [cm ²]
		links	rechts	links	rechts				
1	m	10,734	11,870	10,745	11,854	0,56125	0,3150	1 1 1	0,105 *
2	m	10,383	12,710	10,406	12,185	0,9015	0,8127	2 2 0	0,1016
3	sst	10,230	12,366	10,256	12,342	1,0555	1,1141	3 1 1	0,1013
4	m	10,012	12,575	10,035	12,564	1,273	1,6205	4 0 0	0,1013
5	s	9,720	12,870	9,744	12,853	1,5648	2,4484	4 2 2	0,102
6	m	9,633	12,966	9,656	12,950	1,6568	2,7448	333/511	0,1016
7	st	9,487	13,107	9,514	13,084	1,7975	3,231	4 4 0	0,1010
8	s	9,195	13,400	9,215	13,356	2,0865	4,3535	5 3 3	0,1012
9	ss	9,045	13,510	9,104	13,493	2,2135	4,8996	4 4 4	0,102
10	s	8,825	13,764	8,876	13,730	2,4483	5,9939	553/731	0,1016

Mittelwert von $A^2 = 0,1015$

*) wurde zur Auswertung nicht herangezogen

parat 2 weiterverarbeitet.

Präparat 4: Die getrennt vorgetrockneten Oxide wurden in der Reibschale zusammengerieben (mechanisches Gemisch) und dann gemeinsam 12 Stunden bei 420°C getrocknet.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen dieser vier Präparate zeigen nach der Trocknung bei 420°C nur die Beugungsdiagramme von CuO und α -Fe₂O₃. Auch nach einer 15-stündigen Lagerung bei 560°C zeigen die Beugungsbilder dieser Proben nur die Beugungsdiagramme der beiden Oxide CuO und α -Fe₂O₃.

Da sogar im Präparat 1 aus den getrennt gefällten und nach dem Auswaschen naß gemischten Hydroxiden nach der Trocknung keine Spinellphase entstanden ist, ist zu erkennen, daß das Entstehen des Spinellgitters an den wässrigen Zustand in der gemischten Lösung bei der Fällung der Komponenten gebunden ist. Schon in der Hydroxidphase muß das Spinellgitter entstehen.

Ein Vergleich der Diagramme 4 und 5 zeigt, daß die Ausgangsbedingungen für die Ausbildung des Kupferferrites bei den zur Anwendung gekommenen Fällungsverfahren, Mischfällung und umgekehrte Mischfällung, schon etwas verschieden sind. Der Bereich, in dem der Kupfer-Eisen-Spinell auftritt, ist bei der umgekehrten Mischfällung, also bei gleichzeitigem Ausfallen beider Komponenten wesentlich größer. In diesem Fall ist der beste Mischungsgrad beider Komponenten gegeben.

Bei der geringeren Vermischung der Komponenten im Falle der Mischfällung, wo beide Komponenten nacheinander ausfallen,

ist auch das Auftreten des Kupferferrites wesentlich schwächer. Der Kontakt beider Lösungspartner im Augenblick der Fällung ist für die Entstehung des Spinells CuFe_2O_4 Voraussetzung.

FORESTIER und LONGUET [20] kommen in ihrer Arbeit ebenfalls zu dem Ergebnis, daß der Kupferferrit nur aus den gemeinsam gefällten Hydroxiden entsteht. MILLIGAN und HOLMES [21] bestätigen diese Ergebnisse nur teilweise; sie erhalten aus den gemeinsam gefällten Hydroxiden erst bei Erhitzung auf über 1000°C den Kupferferrit. Die Autoren beobachten ferner bei gewissen Mischungsverhältnissen eine "Mutual Protection"-Reaktion, d.h. bei 10-30 Mol-% Fe_2O_3 wird die Kristallisation von CuO verhindert. Bei geringeren Konzentrationen von Fe_2O_3 verhindert CuO die Kristallisation von Fe_2O_3 .

Eine ähnliche Beobachtung machen auch wir bei unseren Beugungsversuchen, nur daß bei uns bis zu einer Konzentration von 40 Mol-% Fe_2O_3 keine Fe_2O_3 -Beugungsreflexe auftreten. Da eine feste Lösung von Fe_2O_3 in CuO nicht bekannt ist, muß man annehmen, daß Fe_2O_3 bis zu einer Konzentration von 40 Mol-% amorph anfällt.

Leider ist in den obengenannten Arbeiten [20] und [21] keine Angabe über die absolute Konzentration der Ausgangslösungen enthalten; eventuell ist auch diese für die Bildung der Spinellstruktur von Bedeutung.

Die Proben der Mischfällung und der umgekehrten Mischfällung mit einem Fe_2O_3 -Gehalt von 50% wurden 111 Stunden bei 420°C

gelagert. Danach waren im Elektronenbeugungsbild beider Proben keine Veränderungen festzustellen.

Präparat 4, das mechanische Gemisch der Oxide, wurde bis zu 67 Stunden bei 870°C gesintert. Nach 24 und 48 Stunden wurden jeweils Proben entnommen und Beugungsaufnahmen gemacht. Nach 24-stündiger Sinterung sind neben sehr schwachen CuO-Beugungsringen die Beugungsreflexe des Spinells zu sehen. Nach längerer Lagerung ändert sich die Intensitätsverteilung im Beugungsbild nicht weiter, nur die Linien werden schärfer.

Dasselbe Verhalten zeigt Präparat 1, die naßgemischten Hydroxide, nach der Sinterung bei 870°C .

Zum Vergleich wurden auch die Proben der Mischfällung und der umgekehrten Mischfällung mit einem Fe_2O_3 -Gehalt von 50% 67 Stunden bei 870°C gesintert. Die geschätzten Intensitäten der für das Auftreten der Komponenten charakteristischen Beugungsreflexe haben sich bei der Probe der umgekehrten Mischfällung nicht verändert.

Bei der Mischfällungsprobe dagegen nimmt die Intensität des betrachteten CuO-Ringes von vorher mittlerer Intensität (m) auf sehr schwache Intensität (ss) ab, und die Spinelllinie nimmt von vorher ss auf m zu, sodaß jetzt nach der Sinterung bei 870°C die Mischfällungsprobe mit 50% Fe_2O_3 -Gehalt nach dem Elektronenbeugungsbild etwa die gleiche Zusammensetzung hat, wie sie die 50%-Probe der umgekehrten Mischfällung schon nach der normalen Präparation zeigte. Diese Intensitätsverteilung zeigen auch die Präparate 1 und 4 nach der

Sinterung (Abb. 23).

Die für die verschiedenen Proben der Mischungsreihen gemessenen Gitterkonstanten für den Kupfer-Eisen-Spinell sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14. Gitterkonstanten von CuFe_2O_4

Fe_2O_3 -Konzentration [Mol-%]	Art der Fällung	Mittelwert der Gitterkonstanten a [Å]
70	MF	8,305
70	UMF	8,308
60	UMF	8,306
50	Oxide trocken gemischt 48h/870°C.	8,34

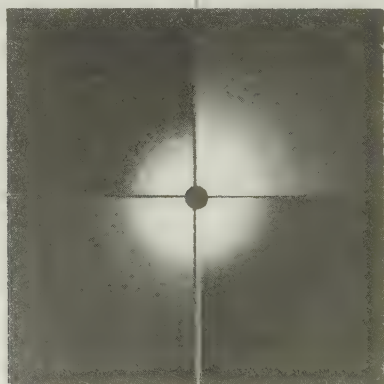
Der in der Literatur angegebene Wert für die Gitterkonstante des bei hoher Temperatur hergestellten kubischen CuFe_2O_4 schwankt zwischen 8,37 [22] und 8,45 Å [23].

In den Abbildungen 24 und 25 sind die Beugungsbilder der beiden Mischungsreihen des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ wiedergegeben.

Getrennt gemischte Proben

Hydroxide naß gemischt

Oxide trocken gemischt



Mischfällung

umgekehrte Mischfällung

Proben aus gemeinsamer Fällung

Abb. 23 Beugungsbild von vier Proben im Mischungsverhältnis 1 : 1 nach einer Sinterung von 67 Stunden bei 870°C

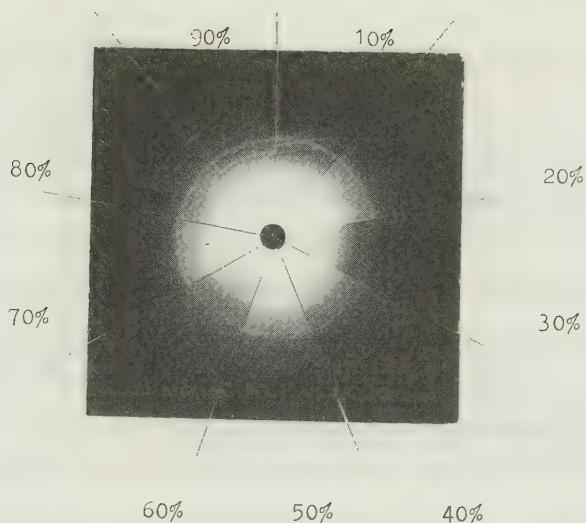


Abb. 24 Beugungsbilder der Konzentrationsreihe der Mischfällung im System $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$

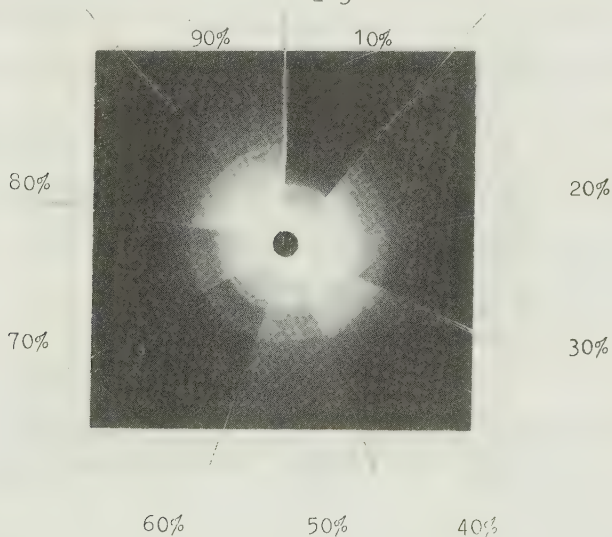


Abb. 25 Beugungsbilder der Konzentrationsreihe der umgekehrten Mischfällung im System $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung von 47kV

7. Röntgenbeugung

Da die Elektronen bei Beschleunigungsspannungen bis 47 kV von den Mischfällungsproben bis zu einem CuO-Gehalt von 30 Mol-% wegen Bedeckung von CuO durch NiO und bei den Proben der umgekehrten Mischfällung bis zu einem CuO-Gehalt von 40 Mol-% wegen fester Lösung von CuO in NiO keine Beugungsbilder von Kupferoxid lieferten, wurden von diesen Proben Röntgenbeugungsaufnahmen gemacht.

Als Strahlung wurde Kupfer-K α -Strahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ benutzt. Als Filtermaterial diente Nickel.

Für die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen wurden die pulverförmigen Mischoxide in Markkapillaren aus Spezialglas von 0,2mm Innendurchmesser abgefüllt und in zylindrischen Kammern, die auf ihrer Innenwand den Röntgenfilm tragen, bestrahlt.

Während der Aufnahme rotiert die Probe.

Aufgrund der großen Durchdringungsfähigkeit der Röntgenstrahlen für Materie wird bei der Röntgenbeugung das gesamte Probenvolumen erfaßt, im Gegensatz zur Elektronenbeugung, bei der je nach Energie der Elektronen eine mehr oder weniger dünne Oberflächenschicht der Probe das Beugungsbild erzeugt.

Die Abbildungen 26 und 27 zeigen die Röntgenbeugungsaufnahmen der Proben der Mischfällung und der umgekehrten Mischfällung. Wie die Röntgendiagramme zeigen, besteht zwischen den Proben von 20, 30 und 40 Mol-% beider Mischungsreihen ein erheblicher Unterschied, der bei der Elektronenbeugung

mit Beschleunigungsspannungen bis zu 47 kV nur bei der 40%-Probe festgestellt werden konnte.

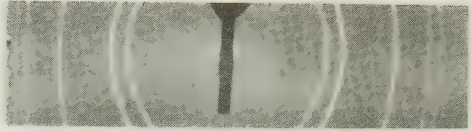
Jedoch zeigt die Röntgenbeugung, daß auch bei den Proben von 20 und 30 Mol-% der Mischfällung das Kupferoxid in einem selbständigen Gitter vorliegt.

Dieser durch Röntgenbeugung erfaßbare Anteil von CuO müßte auch mit Elektronenbeugung nachweisbar sein. Bei Untersuchungen mit höher energetischen Elektronen (Beschleunigungsspannung 80 kV) zeigt dann auch das Elektronenbeugungsbild dieser Proben neben den NiO-Linien deutlich das Vorhandensein von Kupferoxidbeugungsringen.

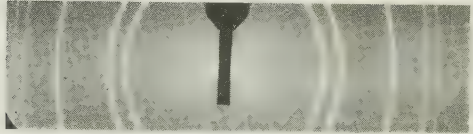
Bei den Proben der umgekehrten Mischfällung konnten bis zu einem Gehalt von 40 Mol-% keine Beugungsringe von CuO festgestellt werden.

Aus den Röntgenbeugungsaufnahmen der Mischfällungsproben könnte man die gegenseitige Anordnung der beiden Komponenten nicht ermitteln.

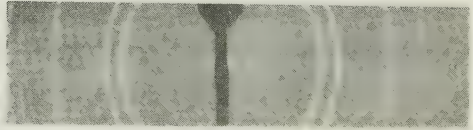
a. 10%



b. 20%



c. 30%



d. 40%

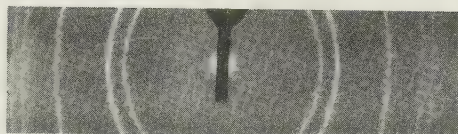


e. 50%

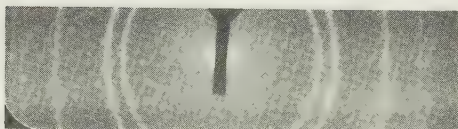


Abb. 26 Röntgenbeugungsbilder der Proben der Mischfällungsreihe des Systems CuO/NiO von 10 - 50 Mol-% CuO -Gehalt, aufgenommen mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung

a. 20%



b. 30%



c. 40%



d. 50%



Abb. 27 Röntgenbeugungsbilder der Proben der umgekehrten Mischfällung des Systems CuO/NiO von 20 - 50 Mol-% CuO-Gehalt, aufgenommen mit Cu-K α -Strahlung

8. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es festzustellen, ob bei Oxid-Mischkatalysatoren, die durch gemeinsame Fällung ihrer Hydroxide aus gemischten Salzlösungen hergestellt werden, durch Anwendung verschiedener Fällungsverfahren bei den Endprodukten unterschiedliche Strukturen auftreten können.

Die bei der gemeinsamen Fällung der Hydroxide angewendeten Fällungsverfahren sind die einfache Mischfällung (MF) und die sogenannte umgekehrte Mischfällung (UMF). Bei der MF tropft die Natronlauge langsam in das Salzlösungsgemisch, und die Hydroxide fallen entsprechend ihrem Löslichkeitsprodukt nacheinander aus. Bei der UMF tropft das Salzlösungsgemisch in die Natronlauge. Hierbei ist das Löslichkeitsprodukt beider Hydroxide vom Beginn der Fällung an erreicht, und die Hydroxide fallen gleichzeitig aus. Die Fällung erfolgte aus 0,005m Lösungsgemischen von Kupfer-, Nickel- und Eisen-III-Nitrat.

Untersucht wurden die Erscheinungen an den Mischoxiden CuO/NiO und $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ mit Hilfe von Elektronenbeugung, unterstützt von Röntgenbeugung.

Beim System CuO/NiO konnten abhängig von der Art der Fällung prinzipielle Unterschiede in der Struktur der Oxidmischungen festgestellt werden.

Die Präparate, die durch die Mischfällung hergestellt wurden, zeigen eine Bedeckung des CuO durch NiO . Das CuO fällt beim ersten Herstellungsschritt als Hydroxid zuerst aus der Lösung

aus. Die Bedeckung des CuO durch NiO kann aus der Abhängigkeit des Auftretens des CuO-Beugungsdiagramms von der Elektronenenergie geschlossen werden.

Aufgrund des Fehlens von Kupferoxidreflexen bei Elektronenbeugungs- und zusätzlich aufgenommenen Röntgenbeugungsdiagrammen in der Probe mit 10% CuO-Gehalt und der geringen Intensität der Röntgenbeugungsreflexe in den Proben mit 20 und 30 Mol-% ist in den Proben der Mischfällungsreihe nicht auszuschließen, daß ein geringer Teil des Kupferoxids vom Nickeloxid in fester Lösung aufgenommen wird.

In den Proben der umgekehrten Mischfällung fehlen sowohl bei Elektronenbeugung wie auch bei Röntgenbeugung die Beugungsreflexe des Kupferoxids bis zu einem Gehalt von 40 Mol-%. Das Kupferoxid wird vom Nickeloxid in fester Lösung aufgenommen. Bei den Proben mit einem CuO-Gehalt von mehr als 40% treten CuO- und NiO-Beugungsringe unabhängig von der Elektronenenergie nebeneinander auf, die Teilchen sind also nebeneinander regellos verteilt.

Beim System $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ treten zwischen den Proben der Mischfällung und der umgekehrten Mischfällung keine prinzipiellen Unterschiede in der Struktur der Endprodukte auf, sondern nur graduelle. Diese Unterschiede beziehen sich auf den Bereich, in dem das Auftreten einer Verbindung der beiden Komponenten zu einem Kupfer-Eisen-Spinell der Zusammensetzung CuFe_2O_4 beobachtet wird.

Das Auftreten des Spinells bei dem angewendeten Herstellungsverfahren der Mischoxide (Fällung der Hydroxide bei ca. 22°C,

Calcinierung 12 Stunden bei 420°C) ist bemerkenswert, wurde aber unter ähnlichen Versuchsbedingungen schon einmal beobachtet [20]. Aus Mischungen der einzelnen Oxide entsteht der Spinell erst bei Anwendung von Temperaturen oberhalb von 700°C.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß man bei der gemeinsamen Fällung aus Lösungsgemischen durch die Wahl des Fällungsverfahrens die Struktur der Endprodukte beeinflussen kann, daß aber der Grad der Beeinflussung von der Kombination der Partner abhängt.

9. Literaturverzeichnis

1. Zusammenfassende Darstellungen über Mischkatalysatoren

- a) A. Mittasch: Z. Elektrochem. angew. physik. Chemie 36 (1930), 569.
- b) A. Mittasch: Ber. dtsh. chem. Ges. 59 (1926), 13.
- c) R.N. Pease und H.S. Taylor: J. physic. Chem. 24 (1920), 241.
- d) R. Willstätter: Österr. Ch. Ztg. 32 Nr.13, 1929.
- e) G.-M. Schwab und E. Pietsch: Z. physik. Ch. (B) 1 (1928), 385.
- f) G.-M. Schwab und E. Pietsch: Z. Elektrochem. 35 (1929), 573.
- g) G. Natta und R. Rigamonti: Handbuch der Katalyse Bd.5
Springer Verlag Wien 1957

2. Zusammenfassende Darstellungen über Elektronenbeugung

- a) M. von Laue: Materiewellen und ihre Interferenzen
Verlag Geest und Portig, Leipzig 1948
- b) Z.G. Pinsker: Electron Diffraction
Butterworth, London 1953
- c) H. Raether: Elektroneninterferenzen
Handbuch der Physik Bd.XXXII, Strukturfor-
schung Seite 443, Springer Verlag,
Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957
- d) E. Bauer: Elektronenbeugung
Verlag Moderne Industrie, München 1958
- e) M. von Heimendahl: Einführung in die Elektronenmikroskopie
Werkstoffkunde, W1
Verlag Vieweg 1970
- f) Davisson und Germer: Phys. Rev. 30 (1927), 705.

3. G. Induni: *Helv. phys. acta* 20 (1947), 463.
4. Zusammenfassende Darstellungen über Präparationsmethoden zur Elektronenmikroskopie bzw. Elektronenbeugung
 - a) H. König: Präparative Methoden der Elektronenmikroskopie und ihre Ergebnisse
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften,
Bd. XXVII, Seite 188. Springer Verlag,
Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953
 - b) L. Reimer: Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden
Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959
5. W. Kleber: Einführung in die Kristallographie
VEB Verlag Technik, Berlin 1971
6. G. Wagner, G.-M. Schwab und R. Staeger: *Z. phys. Chem. (B)* 27 (1935), 439.
7. G.-M. Schwab, K. Gossner und H. Polle: *Chem. Ber.* 6 (1961), 1470.
8. L.I. Mirkin: *Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystalline Materials*
New York 1964
9. G.-M. Schwab und K. Polydoropoulos: *Z. anorg. allg. Chem.* 274 (1953), 234.
- 10.a) G. Tammann: *Z. anorg. allg. Chem.* 149 (1925), 21.
 - b) G. Tammann: *Z. anorg. allg. Chem.* 157 (1926), 321.
 - c) G. Tammann: und A. Sworykin: *Z. anorg. allg. Chem.* 176 (1928), 46.
11. A.F. Hollemann und E. Wiberg: *Lehrbuch der anorg. Chemie*
Walter de Gruyter & Co, Berlin 1960
12. W. Feitknecht und K. Maget: *Z. anorg. Chem.* 258 (1949), 150.

13. W.K. Hall und L. Alexander: J. phys. Chem. 61 (1957), 242.
14. A. Merlin und S. Teichner: Compt. rend. 236 (1953), 1892.
15. S. Yamaguchi: J. Chem. Physics 27 (1957), 1114.
16. R. Rigamonti: Atti Linc. [8] 2 (1947), 446.
17. B. Schaaf: Diplomarbeit München 1958
18. F. Bertaut und C. Delorme: Compt. rend. 233 (1951), 356.
19. C. Delorme: Bul. Soc. Min. 81 (1928), 19.
20. H. Forestier und J. Longuet: Compt. rend. 208 (1939), 1729.
21. W.O. Milligan und J. Holmes: J. Am. Chem. Soc. 63
(1941), 149.
22. E.J.W. Verwey, P.W. Hayman und E.L. Heilman:
Philips techn. Rdsch. 9 (1957), 186.
23. O. Krause und W. Thiel: Ber. d. dtsh. Keram. Ges. 15
(1934), 101.

